

Analytische Kerngradienten für Frozen-Density Embedding-RICC2 zur Untersuchung
angeregter Zustände komplexer Systeme

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Johannes Heuser, M. Sc.

1. Referent: Dr. Sebastian Höfener
2. Referent: Prof. Dr. Willem Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2018

Danksagung

An erster Stelle geht mein Dank an meinen Betreuer Dr. Sebastian Höfener für ein so spannendes und vielseitiges Thema. Seine Hilfsbereitschaft überstreckte sich über die Bedienung und Programmierung des KOALA-Programms, Diskussionen über die unterschiedlichen Aspekte der theoretischen Chemie und vieles mehr. Weiterhin geht ein besonderer Dank an Nils Schieschke, der Mit-KOALA-Programmierer, Bürokollege und Korrektur-Leser meiner Arbeit war.

Bei Prof. Dr. Wim Klopper bedanke ich mich für die ursprüngliche Betreuung sowie die Übernahme des Koreferats. Außerdem bedanke ich mich für die schöne Zeit mit meinem früheren Bürokollegen Dr. Jiří Chmela, der mir auch bei der Bedienung des TURBOMOLE-Programmpakets stets zur Seite stand. Es ist auch Christof Holzer zu erwähnen, der mir ebenfalls bei der Durchführung von diversen TURBOMOLE-Rechnungen sehr geholfen hat, sowie Yannick Franzke, der mich bei dem Druck der Arbeit unterstützt hat.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung für theoretische Chemie, die ich kennenlernen durfte. Die zahlreichen fachlichen Diskussionen haben mich weitergebracht und die gute Atmosphäre sowie der nachmittägliche Kicker werden mir noch lange positiv im Gedächtnis bleiben.

Weiterer Dank geht an Marie Di Giacomo für alles und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Auch bedanke ich mich bei meinen Eltern für die Finanzierung meines Studiums.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	v
1 Einleitung	1
1.1 Gegenstand dieser Dissertation	3
1.2 Aufbau dieser Dissertation	4
2 Konventionelle Elektronenstruktur-Methoden	5
2.1 Überblick zur quantenmechanischen Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen	5
2.1.1 Grundlegende Überlegungen	5
2.1.2 Die Elektronendichte, Dichtematrizen und Orbitalrotationen	8
2.2 Die Coupled Cluster-Methode	10
2.2.1 Coupled Cluster Singles and Doubles: CCSD	13
2.2.2 Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles: CC2	13
2.3 Behandlung der Zwei-Elektronen-Integrale	15
2.4 Dichtefunktionaltheorie	16
2.4.1 Die Energie als Funktional der Elektronendichte	16
2.4.2 Austausch-Korrelationsfunktionale	18
2.4.3 Funktionale für die kinetische Energie	22
3 Anregungsenergien für konventionelle Elektronenstruktur-Methoden	23
3.1 Die Quasienergie	23
3.2 Die lineare Antwortfunktion	24
3.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	25
3.4 Lineare Antworttheorie für CC	27
3.4.1 CIS(D_∞) und ADC(2)	28
4 Frozen-Density Embedding	29
4.1 Subsystem-Ansätze	29
4.2 Frozen-Density Embedding	29
4.2.1 Die genäherte nicht-additive kinetische Energie	31
4.2.2 Das FDE-Potential	32
4.2.3 Freeze-and-Thaw-Iterationen	32
4.3 Die Lagrangefunktion für entkoppeltes FDE (FDEu)	35
4.3.1 Anregungsenergien in TDA-in-DFT mit FDEu	36
4.3.2 Amplituden und Anregungsenergien mit CC FDEu	37

5	Analytische Kerngradienten für Frozen-Density Embedding	39
5.1	Eigenschaften und Gradienten mit dem FDEu-Ansatz	39
5.2	Kerngradienten für den elektronischen Grundzustand	40
5.2.1	Die Z-Vektor-Gleichung am Beispiel von RICC2 für den Grundzustand	40
5.2.2	Die Metrik bei Ableitung nach den Kernkoordinaten	44
5.2.3	Kerngradienten für DFT	45
5.2.4	Kerngradienten für RI-CAM-DFT	46
5.2.5	Kerngradienten für den Grundzustand mit RICC2	47
5.3	Kerngradienten für angeregte Zustände mit TDDFT-TDA	49
5.3.1	Die Z-Vektor-Gleichung für angeregte Zustände mit TDA	49
5.3.2	Kerngradienten für TDA	52
5.4	Die Wahl der Dichte für CC-Methoden	53
5.4.1	FDE mit der CC-Dichte	54
5.4.2	FDE mit der HF-Dichte	56
5.5	Kerngradienten für angeregte Zustände mit RICC2	59
6	Implementierung	64
6.1	Die Berechnung relaxierter Dichten in KOALA	65
6.1.1	Berechnung der Intermediate H und Ω	67
6.1.2	Die Behandlung weiterer RI-Integrale	69
6.2	Berechnung der dritten Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie	71
6.3	Die Implementierung der Kerngradienten	72
6.3.1	Die D3-Korrektur	73
7	Untersuchungen mit FDEu im Grundzustand	75
7.1	Geometrieoptimierungen mit dem KOALA-Programm	75
7.2	Das Adenin-Thymin-Dimer	76
7.3	Kohlenstoffmonoxid auf einem Magnesiumoxid-Cluster	79
7.4	Skalierung mit der Systemgröße	81
7.5	Diskussion der Ergebnisse	83
8	Untersuchung angeregter Zustände mit FDEu-TDA	84
8.1	4-Aminophthalimid-Wasser-Komplex	85
8.2	Das Benzonitril-Dimer	88
8.3	Diskussion der Ergebnisse	90
9	Untersuchung angeregter Zustände mit FDEu-RICC2	92
9.1	Die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte für das Ziel-Subsystem	92
9.1.1	Rechnungen zu biologischen Modellsystemen	93
9.1.2	Untersuchungen zum CO-H ₂ O-Dimer: Potentialkurven	96
9.2	Anwendung der RICC2-Gradienten angeregter Zustände	98
9.2.1	Untersuchungen zum CO-H ₂ O-Dimer: Genäherte Gradienten	98
9.2.2	4-Aminophthalimid-Wasser-Komplex	100
9.2.3	Das Benzonitril-Dimer	104
9.3	Diskussion der Ergebnisse	104
10	Zusammenfassung	107

Literaturverzeichnis	108
A Explizite Ausdrücke	117
A.1 Ableitungen der Dichtefunktionale	117
A.1.1 Ableitungen der Dichtefunktionale nach der Dichte	117
A.1.2 Ableitungen der Dichtefunktionale nach den Kernkoordinaten	120
A.2 Explizite Ausdrücke für Ein-Elektronen-Dichtematrizen	124
A.3 Intermediate zur Konstruktion der RI-Zwei-Elektronen-Dichte	125
A.3.1 Intermediate für RICC2	125
A.3.2 Intermediate für RICIS(D_∞)	129
A.3.3 Intermediate für CIS	132
B Test der TDA-Gradienten	133
B.1 Test der Gradienten für FDE-TDA	133
C Der KOALA-Input	135
C.1 Die Berechnung von Eigenschaften mit dem KOALA-Programm für DFT	136
C.1.1 Beispiel 1: DFT Grundzustands-Gradient	136
C.1.2 Beispiel 2: TDA-Gradient für T_3	137
C.2 Die Berechnung von Eigenschaften mit dem KOALA-Programm für CC	138
C.2.1 Beispiel 3: Relaxiertes Dipolmoment für RICC2	138
C.2.2 Beispiel 4: Relaxiertes Dipolmoment und Gradient für ADC(2)	139

Abkürzungen

Gl. Gleichung

engl. englisch

QM Quantenmechanik

MM Molekülmechanik

HF Hartree-Fock

SCF Self-Consistent Field

TD Time-Dependent

TDA Tamm-Dancoff Approximation

DFT Dichtefunktionaltheorie

KS-DFT Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie

DFA Density Functional Approximation

LDA Lokale Density Approximation

GGA Generalized Gradient Approximation

RS reichweitensepariert

CAM Coulomb-Attenuated

CI Configuration Interaction

CIS Configuration Interaction Singles

CC Coupled Cluster

CCSD Coupled Cluster Singles and Doubles

CC2 Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles

MP2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

ADC(2) Second-Order Algebraic Diagrammatic Construction

RI resolution-of-the-identity

DF Density-Fitting

FDE Frozen-Density Embedding

FDEu entkoppeltes Frozen-Density Embedding

COSMO Conductor-Like Screening Model

SAS-eff Solvent-Accessible Surface

occ besetzte Orbitale

vir virtuelle Orbitale

ao Atomorbitale

aux Hilfsbasisfunktionen

OpenMP Open Multi-Processing

LAPACK Linear Algebra Package

1. Einleitung

Zur Berechnung von Energien oder Eigenschaften chemischer Systeme mithilfe quantenchemischer Methoden muss ein sinnvoller Kompromiss aus Genauigkeit der Ergebnisse und erforderlicher Rechenzeit und Ressourcen gefunden werden. Mit hochgenauen Methoden wie Full Configuration Interaction können nur die kleinsten Systeme behandelt werden. Die quantenmechanische Betrachtung fast aller chemisch interessanten Systeme ist nur mit genäherten Verfahren möglich. Hierbei stellt sich die Frage welche Näherungen getroffen werden dürfen um die gewünschte Genauigkeit und Aussagekraft beizubehalten. Ein Ansatz, der für alle chemischen Fragestellungen hierbei eine zufriedenstellende Lösung bietet, existiert nicht. Stattdessen müssen passende Näherungen für die jeweilige Problemstellung gefunden werden. Zum Beispiel ist die Frozen-Core-Näherung, bei der die energetisch tiefliegenden Kernorbitale nicht bei der Berechnung der Elektronenkorrelation berücksichtigt werden, oft sinnvoll. Die Näherung kann jedoch nicht verwendet werden, wenn ein Röntgenspektrum simuliert werden soll, bei dem die Kernelektronen in den Vordergrund rücken.

Eine populäre Methode ist die sogenannte Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT),¹ da sie bei günstiger Skalierung mit der Systemgröße gute Ergebnisse für viele Fragestellungen liefert. Oft wird jedoch bemängelt, dass die in der DFT verwendeten Dichtefunktionale nicht systematisch verbessert werden können. Eine Einführung in die DFT kann in Abschnitt 2.4 gefunden werden. Die zeitabhängige Formulierung der Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) bietet einen Zugang zu Anregungsenergien.²⁻⁴ Besonders attraktiv ist die Methode für große Systeme. Die TDDFT weist jedoch einige Nachteile gegenüber Wellenfunktionsmethoden auf, weshalb sie nicht für alle Problemstellungen gleichermaßen geeignet ist. Beispielsweise ist die Methode in der adiabatischen Näherung nur zur Beschreibung angeregter Zustände mit Einfachanregungs-Charakter geeignet.⁵ Auch die Beschreibung von Rydberg- und Charge-Transfer-Anregungen stellt eine Herausforderung für die Methode dar, die entsprechenden Anregungsenergien werden häufig unterschätzt.⁶ Dies kann beispielsweise durch sogenannte reichweitenseparierte Dichtefunktionale teilweise korrigiert werden,⁷ jedoch kann diese Methode gar zu einer Vergrößerung der Fehler in den Anregungsenergien führen.^{8,9}

Eine Alternative zu der Dichtefunktionaltheorie stellen die Wellenfunktionsmethoden dar. Ein populärer Vertreter sind die Coupled Cluster-(CC)-Methoden.¹⁰ Anders als die DFT können diese konzeptionell recht einfach über die im Coupled Cluster-Operator berücksichtigten Anregungen verbessert werden, siehe Abschnitt 2.2. Allerdings weist selbst die Coupled Cluster Singles and Doubles-Methode (CCSD) eine Skalierung der Rechenzeit von $\mathcal{O}(N^6)$ auf, wobei N ein Maßstab für die Systemgröße wie die Anzahl der Elektronen oder verwendeten Basisfunktionen sei. Mit der Second-Order Approximate Coupled-Cluster Singles and Doubles (CC2)-Methode wurde von Christiansen *et al.* eine mit $\mathcal{O}(N^5)$ -skalierende Wellenfunktionsmethode speziell für die Beschreibung angeregter Zustände entwickelt.¹¹ Mit der resolution-of-the-identity-Variante der Methode

(RICC2)¹² wird die Auswertung der Zwei-Elektronen-Integrale, die für die $\mathcal{O}(N^5)$ -Skalierung verantwortlich sind, deutlich effizienter, siehe hierzu Abschnitt 2.3.

Ein aktives Forschungsgebiet sind Coupled Cluster-Methoden, deren Korrelationsbeitrag linear mit der Systemgröße skaliert. Beispielsweise können auch Anregungsenergien mit RICC2 in einer linear skalierenden Formulierung berechnet werden.¹³ Der Rechenaufwand für solche Methoden ist vergleichbar mit (Kohn-Sham-)Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen.¹⁴

Chemie findet in der Regel nicht in kleinen Systemen im Vakuum statt, weshalb die Entwicklung von Methoden, mit denen auch eine große Umgebung angemessen behandelt werden kann, wichtig ist. Wenn ein chemisch interessantes System mit den Methoden der Computerchemie modelliert wird, so sollte auch die Umgebung berücksichtigt werden. Konventionelle *ab initio*-Methoden oder DFT-Rechnungen skalieren jedoch ungünstig mit der Systemgröße, weshalb die Rechenzeiten und die erforderlichen Ressourcen wie der Speicherplatz oder die Anzahl der Prozessoren besonders für die Beschreibung elektronischer Anregungen schnell sehr groß werden. Oft sind interessante chemische Prozesse in einem bestimmten Teil des Systems lokalisiert. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das aktive Zentrum in einem Protein, in dem eine chemische Reaktion abläuft, während große Teile des Proteins nicht unmittelbar an dem katalysierten Prozess beteiligt sind. Man könnte nun das System beispielsweise in das aktive Zentrum mit Substrat und eventuell Cofaktoren und eine Umgebung, also das restliche Enzym mitsamt Lösungsmittel, einteilen.¹⁵

Ein weiteres Beispiel ist die Betrachtung angeregter Zustände eines Moleküls in Lösung. Häufig sind die Anregungen der Lösungsmittelmoleküle nicht relevant oder gar störend für die Analyse des Spektrums. In Subsystem-Ansätzen können Eigenschaften und Anregungen des Ziel-Subsystems entkoppelt von der Umgebung betrachtet werden. Neben einer Ersparnis an Rechenzeit, führt die eindeutige Lokalisation der Eigenschaften auf einem Subsystem zu einer vereinfachten und chemisch intuitiven Interpretation.¹⁶

Bereits in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde von Levitt und Warshel ein Subsystem-Ansatz entwickelt, das sogenannte QM/MM, bei dem das chemisch interessante Ziel-Subsystem quantenmechanisch und seine Umgebung mit Hilfe der klassischen Mechanik durch ein sogenanntes Kraftfeld modelliert wird.¹⁷ Die beiden Forscher wurden zusammen mit Karplus 2013 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Ein Nachteil der Verwendung von Kraftfeldern zur Beschreibung der Umgebung ist, dass hierzu empirische Parameter benötigt werden, die nicht ohne weiteres auf andere Systeme anwendbar sind. Dies führt dazu, dass die Parameter für das zu untersuchende System zunächst optimiert werden müssen.¹⁸

Eine weitere Subsystem-Methode, das sogenannte Frozen-Density Embedding (FDE), wurde von Warshel und Wesolowski entwickelt.¹⁹ Hierbei wird das Ziel-Subsystem sowie die Umgebung durch quantenmechanische Methoden beschrieben, während die Wechselwirkung der Subsysteme untereinander auf der Dichtefunktionaltheorie basiert. Für die Subsysteme selbst kann eine beliebige Methode verwendet werden, insofern sie eine Elektronendichte liefert. Ursprünglich wurde FDE für eine DFT-Beschreibung der Subsysteme entwickelt, jedoch wurde der Ansatz bald auch auf Wellenfunktionsmethoden erweitert.^{20,21} FDE stellt also eine Methode dar, mit der DFT und Wellenfunktionsmethoden kombiniert werden können.

Im FDE-Ansatz wird die Wechselwirkung zwischen zwei (oder mehreren) molekularen Subsystemen genähert betrachtet. Diese Näherung ist gut und gerechtfertigt, wenn die Wechselwirkung klein ist. Wenn jedoch beispielsweise kovalente Bindungen zwischen den Subsystemen existieren, so ist die Näherung in der Regel nicht mehr gerechtfertigt. In diesem Fall muss eine andere Strategie mit anderen Näherungen gewählt werden. Der Fokus dieser Dissertation liegt auf Systemen, bei denen die im Rahmen der FDE-Methode getroffenen Näherungen sinnvoll sind.

Ein System wird folglich im Vorfeld einer FDE-Rechnung ohne Bindungsbrüche in chemisch sinnvolle Komponenten zerlegt, oftmals in seine einzelnen Moleküle. Wenn nun beispielsweise eine mit $\mathcal{O}(N^5)$ skalierende Methode für die Beschreibung eines Subsystems verwendet wird, so bezieht sich N auf die Größe des Subsystems und nicht des gesamten Systems. FDE-Rechnungen skalieren bei fester Größe des aktiven Subsystems fast linear mit zunehmender Größe der Umgebung.^{22,23} Somit kann die Skalierung in Fällen, in denen FDE sinnvoll ist, signifikant verbessert werden. Eine ausführlichere Einführung in FDE kann in Kapitel 4 gefunden werden.

Die Geometrie eines Moleküls ist für dessen theoretische Beschreibung von fundamentaler Bedeutung. Mit der Geometrie, in dieser Arbeit auch synonym als Struktur bezeichnet, sind die Koordinaten der Atomkerne des Moleküls gemeint, die Born-Oppenheimer-Näherung ist somit impliziert. Geometrieoptimierungen mithilfe analytischer Kerngradienten sind ein wichtiges und etabliertes Mittel um beispielsweise die Gleichgewichtsgeometrie oder einen Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche zu identifizieren. Darüber hinaus können analytische Gradienten beispielsweise auch zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen oder als Kräfte, wie sie beispielsweise für eine Moleküldynamik-Rechnung benötigt werden, dienen.²⁴ Auch für den Fall der elektronisch angeregten Zustände sind Kerngradienten ein wichtiges Werkzeug. So können Relaxationseffekte in der Anregungsenergie, die durch eine veränderte Gleichgewichtsgeometrie auftreten, durch eine Optimierung der Geometrie des angeregten Zustands berücksichtigt werden.²⁵ Auch ist die Berechnung (numerischer) Schwingungsfrequenzen angeregter Zustände, beispielsweise zur Berechnung von Nullpunktsenergiekorrekturen, eine häufige Anwendung.²⁶

Eine Strukturoptimierung nimmt in der Regel viel Zeit und Ressourcen in Anspruch. Die Berechnung der Gradienten selbst ist hierbei ein nicht zu vernachlässigender Faktor, besonders wenn dies für nicht-variationelle Methoden wie beispielsweise Coupled Cluster oder TDDFT geschieht, für die in den geläufigsten Ansätzen zunächst die Stationarität gegenüber Orbitalrotationen durch die Berechnung von Lagrange-Multiplikatoren sichergestellt werden muss. Deshalb ist die Entwicklung von Methoden, mit denen Kerngradienten auch für große Systeme mit einem für praktische Anwendungen verkraftbaren Rechenaufwand zugänglich sind, von Interesse.

1.1 Gegenstand dieser Dissertation

Diese Arbeit umfasst die Entwicklung, Implementierung und Anwendung orbitalrelaxierter Eigenschaften und analytischer Kerngradienten für FDE mit einem besonderen Augenmerk auf angeregte Zustände. Die verwendeten quantenchemischen Methoden umfassen die Tamm-Dancoff-Näherung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDA)²⁷ sowie die wellenfunktionsbasierten Methoden Møller–Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), Configuration Interaction Singles (CIS), Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles (CC2) oder Second-Order Algebraic Diagrammatic Construction (ADC(2)). Um eine effiziente Behandlung

der Zwei-Elektronen-Integrale zu gewährleisten, wurde hierbei jeweils die Density-Fitting-Variante der jeweiligen Methode betrachtet.^{28,29} Die Implementierung erfolgte in dem KOALA-Programm.³⁰

In verschiedenen Beispielsystemen wird die Genauigkeit und die Effizienz der entwickelten Frozen-Density Embedding-Methoden mit konventionellen Supermolekül-Ansätzen verglichen. Als Supermolekül-Methode wird hierbei jede in dieser Arbeit verwendete Elektronenstruktur-Methode bezeichnet, bei der das System nicht in Subsysteme eingeteilt wird. Die untersuchten Systeme umfassen ein Kohlenstoff-monoxid-Molekül auf einem Modell für Magnesiumoxid, ein Watson-Crick-Basenpaar aus Adenin und Thymin, ein Benzonitril-Dimer, der Polaritätsindikator 4-Aminophthalimid in Gegenwart zweier Wassermoleküle und ein Modell für Rhodopsin.

1.2 Aufbau dieser Dissertation

Der Aufbau dieser Dissertation ist wie folgt: In Kapitel 2 erfolgt eine kurze Einführung in grundlegende Begriffe der Quantenchemie, Coupled Cluster-Methoden und Dichtefunktionaltheorie. Die Behandlung angeregter Zustände mit eben diesen Methoden erfolgt in Kapitel 3. Ein Überblick zu Frozen-Density Embedding kann in Abschnitt 4 vorgefunden werden. Dieser unterteilt sich in die allgemeine Vorstellung der Methode (Abschnitt 4.2) und eine Diskussion der entkoppelten Näherung³¹ (Abschnitt 4.3), die für die Berechnung von Amplituden, Anregungsenergien und Eigenschaften verwendet wird. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Berechnung orbitalrelaxierter Eigenschaften und analytischer Kerngradienten sowohl für Supermolekül-Methoden als auch für entkoppeltes Frozen-Density Embedding. Details zu der Implementierung in dem KOALA-Programm sind in Kapitel 6 zu finden.

Die letzten drei Kapitel umfassen die Anwendungen der Grundzustands-Gradienten (Kapitel 7), der TDA-Gradienten (Kapitel 8) und der Gradienten angeregter Zustände mit Wellenfunktions-Methoden (Kapitel 9). Abschließend ist in Abschnitt 10 eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Dissertation gegeben.

2. Konventionelle Elektronenstruktur-Methoden

2.1 Überblick zur quantenmechanischen Beschreibung der Elektronenstruktur von Molekülen

Zunächst soll eine kleine Einführung in die grundlegenden Konzepte und Begriffe der Quantenchemie erfolgen. Diese soll nur das, was für die weiteren Kapitel auch notwendig ist, umfassen. In den zahlreichen Lehrbüchern der theoretischen Chemie kann ein ausführlicherer Überblick über den Fachbereich gefunden werden. Hierbei hervorzuheben seien die Referenzen 10,32–36, die in dieser Arbeit auch an mancher Stelle zitiert werden. Im Folgenden werden keine relativistischen Effekte berücksichtigt. Zudem beziehen sich alle Überlegungen auf geschlossenschalige Systeme. In der gesamten Arbeit werden, wenn nicht anders vermerkt, atomare Einheiten verwendet.

2.1.1 Grundlegende Überlegungen

In unserer Betrachtung soll ein Molekül aus einer endlichen Anzahl an Atomkernen N_n und Elektronen N_e bestehen, wobei die Atomkerne innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung³⁷ als im Raum fixe Träger von Masse und positiver Ladung betrachtet werden. Die Position von Kern A wird mit einem Vektor \mathbf{R}_A angegeben und die Kernladung als Z_A bezeichnet. Zur Betrachtung der Elektronen wird der sogenannte elektronische Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_e$ aufgestellt und die elektronische Wellenfunktion Ψ_e bestimmt. Startpunkt hierfür ist die (zeitunabhängige) elektronische Schrödinger-Gleichung,³²

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.1.1)$$

wobei E_e die zu Ψ_e gehörige Energie darstellt. Da im Rahmen dieser Arbeit keine nicht-elektronischen Wellenfunktionen und Hamilton-Operatoren betrachtet werden, soll der Index e im Folgenden bei E , Ψ und \mathcal{H} impliziert sein.

Zu einem Molekül gehört also innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung eine molekulare Geometrie, mit der die Position der Atomkerne genau festgelegt ist. Synonym soll im Folgenden ebenfalls das Wort Struktur verwendet werden. Stellt die zu dieser Geometrie gehörige Energie ein Minimum auf der Potentialhyperfläche (PES) des Systems nach Gl. (2.1.1) dar, so nennt man diese auch Gleichgewichtsgeometrie.

Sind keine externen Störungen wie elektrische oder magnetische Felder gegeben, setzt sich der elektronische Hamilton-Operator aus den Beiträgen der Kern-Kern-Abstoßung \hat{V}_{nn} , der Kern-Elektron-Anziehung \hat{V}_{ne} , der Elektron-Elektron-Abstoßung \hat{V}_{ee} sowie der kinetischen Energie der

Elektronen \hat{T} zusammen.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{V}_{\text{nn}} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{T}. \quad (2.1.2)$$

Die ersten drei Terme in Gl. (2.1.2) werden durch Coulomb-Potentiale beschrieben, wobei \mathbf{r} die Position des Elektrons angibt:

$$\hat{V}_{\text{nn}} = \sum_{B>A}^{N_n} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.1.3)$$

$$\hat{V}_{\text{ne}} = - \sum_A^{N_n} \sum_i^{N_e} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.1.4)$$

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.1.5)$$

Der Operator für die kinetische Energie der Elektronen ist gegeben als

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2, \quad (2.1.6)$$

mit dem Nabla-Operator ∇ .

Oft wird der elektronische Hamilton-Operator auch als Summe von null-, ein- und zwei-Elektronen-Beiträgen dargestellt.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{V}_{\text{nn}} + \sum_i^{N_e} \hat{h}_i + \sum_{j>i}^{N_e} \hat{g}_{ij}, \quad (2.1.7)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{N_n} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.1.8)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.1.9)$$

Für die Darstellung der Wellenfunktion soll das Konzept der Slater-Determinante eingeführt werden. Eine Slater-Determinante Φ^{SD} wird durch das antisymmetrisierte Produkt orthonormaler Ein-Teilchen-Funktionen ϕ , sogenannter Molekülorbitale, gebildet,³²

$$\Phi^{\text{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_{N_e}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_{N_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N_e) & \phi_2(N_e) & \cdots & \phi_{N_e}(N_e) \end{vmatrix}. \quad (2.1.10)$$

$\phi_i(j)$ ist das Molekülorbital i besetzt mit Elektron j . Vorteil dieser Schreibweise ist, dass so das Pauli-Prinzip, das heißt die Antisymmetrie der Wellenfunktion bezüglich Vertauschung zweier Elektronen, erfüllt ist.³³

Tabelle 2.1: Konventionen für Indizes zur Bezeichnung von Orbitalen. Im Rahmen dieser Arbeit werden keine eingefrorenen virtuellen Orbitale verwendet.

$\mu, \nu, \kappa, \lambda, \dots$	Atomorbitale
p, q, r, s, \dots	alle Molekülorbitale
i, j, k, l, \dots	aktive besetzte Molekülorbitale
$I^*, J^*, K^*, L^*, \dots$	eingefrorene besetzte Molekülorbitale
I, J, K, L, \dots	alle besetzten Molekülorbitale
a, b, c, d, \dots	virtuelle Molekülorbitale
P, Q, R, S, \dots	Hilfsbasisfunktionen

In der sogenannten Hartree-Fock (HF)-Methode, oft auch als self-consistent field (SCF)-Methode bezeichnet, wird die Wellenfunktion durch eine einzige Slater-Determinante angenähert.³³ Die Molekülorbitale werden im LCAO (engl. *linear combination of atomic orbitals*) -Ansatz als Linearkombination von atomzentrierten Basisfunktionen χ dargestellt,

$$\phi_p = \sum_{\mu}^{N_{\text{basis}}} c_{\mu p} \chi_{\mu}, \quad (2.1.11)$$

mit N_{basis} als Anzahl der Basisfunktionen und $c_{\mu p}$ als Molekülorbitalkoeffizient zu Atomorbital μ und Molekülorbital p . Die in dieser Arbeit verwendeten Konventionen zur Benennung von Orbitalen sind in Tabelle (2.1) dargestellt.

Wendet man die Slater-Determinante zur Berechnung der Energie nach Hartree-Fock auf den Hamilton-Operator an, so erhält man³³

$$\begin{aligned} E^{\text{SCF}} &= \langle \Phi^{\text{SD}} | \hat{\mathcal{H}} | \Phi^{\text{SD}} \rangle \\ &= E_{\text{nn}} + \sum_i^{N_e} \langle \phi_i(1) | \hat{h}_1 | \phi_i(1) \rangle + \sum_{j>i}^{N_e} [\langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \hat{g}_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle] \end{aligned} \quad (2.1.12)$$

$$= E_{\text{nn}} + \sum_i^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,i}^{N_e} [\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle]. \quad (2.1.13)$$

Die in Gl. (2.1.13) eingeführte, verkürzte Notation soll im Folgenden verwendet werden. Der Zwei-Elektronen-Term ist die Differenz aus einem (klassischen) Coulomb-Beitrag mit dem Coulomb-Operator \hat{J} und einem (nicht-klassischen) Austausch-Beitrag mit dem Austausch-Operator \hat{K} ,

$$\frac{1}{2} \sum_{j,i}^{N_e} [\langle ij | \hat{g}_{ij} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g}_{ij} | ji \rangle] = \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} [\langle i | \hat{J} | i \rangle - \langle i | \hat{K} | i \rangle], \quad (2.1.14)$$

$$\hat{J} |\phi_i(1)\rangle = \sum_j^{N_e} \langle \phi_j(2) | \hat{g} | \phi_j(1) \rangle |\phi_i(2)\rangle, \quad (2.1.15)$$

$$\hat{K} |\phi_i(1)\rangle = \sum_j^{N_e} \langle \phi_j(2) | \hat{g} | \phi_i(2) \rangle |\phi_j(1)\rangle. \quad (2.1.16)$$

Mit den drei Operatoren \hat{h} , \hat{J} und \hat{K} lassen sich nun der sogenannte Fock-Operator $\hat{\mathcal{F}}$ und die Fock-Matrix \mathbf{F} aufstellen:³³

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}, \quad (2.1.17)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{\mathcal{F}} | \nu \rangle. \quad (2.1.18)$$

Die Fock-Matrix wird in den Roothaan-Hall-Gleichungen zur Berechnung der Orbitalenergien ϵ und Molekülorbital-Koeffizienten \mathbf{C} verwendet,^{32,33,38,39}

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (2.1.19)$$

\mathbf{S} ist die Überlappungs-Matrix, auch Metrik genannt:

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle. \quad (2.1.20)$$

Die Orbitalenergie ϵ_p zu Molekülorbital p lautet:

$$\epsilon_p = \langle p | \hat{\mathcal{F}} | p \rangle. \quad (2.1.21)$$

Die konvergierte Grundzustands-Fock-Matrix in der Molekülorbitalbasis beinhaltet die Orbitalenergien auf der Diagonalen und ist ansonsten null,

$$F_{pq} = \delta_{pq}\epsilon_p. \quad (2.1.22)$$

Es sei noch auf folgende, häufig verwendete Abkürzungen hingewiesen:

$$h_{pq} = \langle p | \hat{h} | q \rangle, \quad (2.1.23)$$

$$g_{pqrs} = \langle pr | \hat{g} | qs \rangle = (pq|rs). \quad (2.1.24)$$

2.1.2 Die Elektronendichte, Dichtematrizen und Orbitalrotationen

In späteren Kapiteln wird die Elektronendichte ρ eine zentrale Rolle einnehmen, weshalb sie kurz hier im Allgemeinen besprochen werden soll. Es sei angemerkt, dass hier weiterhin von einer geschlossenschaligen Betrachtung ausgegangen wird, wobei die α und β -Spinorbitale identisch sind.

Die Elektronendichte ist das Integral über das Betragsquadrat der Wellenfunktion multipliziert mit der Elektronenanzahl,^{10,35}

$$\rho(\mathbf{r}) = N_e \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_e})|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e}. \quad (2.1.25)$$

Bevor die Behandlung der Elektronendichte vertieft wird, soll kurz auf Orbitalrotationen und die dazugehörigen Orbitalrotations-Parameter κ eingegangen werden. Ein Satz von Molekülorbitalen kann mithilfe von Orbitalrotationen in einen zweiten Satz von Molekülorbitalen überführt werden. So kann eine gestörte Determinante aus der ungestörten Determinante konstruiert werden. Auch kann das SCF-Optimierungsproblem anhand von Orbitalrotationen dargestellt werden. Ein nicht-optimierter Satz an Molekülorbitalen liefert stets eine Fock-Matrix, deren besetzt-virtuell-Block nicht null ist. Dies verstößt gegen das Brillouin-Theorem. Durch Rotation soll nun

die anfängliche Determinante in die Determinante überführt werden, bei der dieser Block null ist und somit ein optimaler Satz an Hartree-Fock-Orbitalen erhalten werden.

Es sei nun eine Determinante $|\Phi\rangle$ aus orthonormalen Molekülorbitalen gegeben.

Jede weitere Determinante $|\tilde{\Phi}\rangle$ lässt sich durch eine unitäre Transformation der ursprünglichen Determinante $|\Phi\rangle$ darstellen,

$$|\tilde{\Phi}\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) |\Phi\rangle \quad (2.1.26)$$

mit dem Orbitalrotations-Operator $\hat{\kappa}$,³⁴

$$\hat{\kappa} = \sum_{p>q} \kappa_{pq} \left(\hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp} \right). \quad (2.1.27)$$

Hierbei wurde der sogenannte singulett-adaptierte Ein-Elektronen-Anregungsoperator \hat{E} verwendet, wobei auch der zwei-Elektronen-Anregungsoperator \hat{e} im Folgenden eine Rolle spielen wird,¹⁰

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^\dagger a_{q\alpha} + a_{p\beta}^\dagger a_{q\beta}, \quad (2.1.28)$$

$$\hat{e}_{pqrs} = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}. \quad (2.1.29)$$

Hierbei ist a_p^\dagger der Erzeuger-Operator für ein Elektron in Orbital p und a_q der Vernichter-Operator für ein Elektron in Orbital q .¹⁰

Für die bereits erwähnte Optimierung der Hartree-Fock-Orbitale wären nur Rotationen im besetzt-virtuell-Block der Fock-Matrix notwendig, weshalb hier der Operator aus Gl. (2.1.27) geschrieben werden kann als⁴⁰

$$\hat{\kappa}^{\text{besetzt-virtuell}} = \sum_{aI} \kappa_{aI} \left(\hat{E}_{aI} - \hat{E}_{Ia} \right). \quad (2.1.30)$$

Eine weitere, im Folgenden wichtige Größe ist die sogenannte Ein-Elektronen-Dichtematrix \mathbf{D} . Diese ist definiert als¹⁰

$$D_{pq} = \langle \Phi | \hat{E}_{pq} | \Phi \rangle. \quad (2.1.31)$$

Die Hartree-Fock-Dichtematrix \mathbf{D}^{SCF} ist beispielsweise gleich der Besetzungszahl im besetzt-besetzt-Block und ansonsten null. Eine Dichtematrix kann als Funktion von $\boldsymbol{\kappa}$ durch Rotation aus \mathbf{D} erhalten werden,⁴⁰

$$D_{pq}(\boldsymbol{\kappa}) = \langle \Phi | \exp(\hat{\kappa}) \hat{E}_{pq} \exp(-\hat{\kappa}) | \Phi \rangle. \quad (2.1.32)$$

Analog lautet die Zwei-Elektronen-Dichtematrix \mathbf{d} :¹⁰

$$d_{pqrs} = \langle \Phi | \hat{e}_{pqrs} | \Phi \rangle. \quad (2.1.33)$$

Die Ein-Elektronendichte ist nun das Produkt aus der Dichtematrix und der Überlappung der Basisfunktionen $\boldsymbol{\Omega}$ (engl. *overlap distribution*) an der Stelle \mathbf{r} ,⁴⁰

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{pq} D_{pq}(\boldsymbol{\kappa}) \Omega_{pq}(\mathbf{r}), \quad (2.1.34)$$

$$\Omega_{pq}(\mathbf{r}) = \phi_p(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r}). \quad (2.1.35)$$

Speziell im Hartree-Fock-Fall erhält man mit einer Besetzungszahl von 2 die Dichte

$$\rho^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Omega_{ii}, \quad (2.1.36)$$

da \mathbf{D}^{SCF} ansonsten null ist. Die Zwei-Elektronendichte lautet

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{pqrs} d_{pqrs}(k) \Omega_{pq}(\mathbf{r}) \Omega_{rs}(\mathbf{r}'). \quad (2.1.37)$$

Die SCF-Energie aus Gl. (2.1.13) kann nun auch anhand der Ein- und Zwei-Elektronen-Dichtematrizen dargestellt werden:¹⁰

$$E^{\text{SCF}} = E_{\text{nn}} + \sum_{IJ} D_{IJ}^{\text{SCF}} h_{IJ} + \frac{1}{2} \sum_{IJKL} d_{IJKL}^{\text{SCF}} g_{IJKL}, \quad (2.1.38)$$

$$d_{IJKL}^{\text{SCF}} = D_{IJ}^{\text{SCF}} D_{KL}^{\text{SCF}} - \frac{1}{2} D_{IL}^{\text{SCF}} D_{JK}^{\text{SCF}}. \quad (2.1.39)$$

2.2 Die Coupled Cluster-Methode

Die Hartree-Fock-Theorie berücksichtigt keine Elektronenkorrelation. Diese wird durch sogenannte Post-Hartree-Fock-Methoden eingeführt. Im Folgenden soll die Coupled Cluster (CC)-Methode vorgestellt werden, die ein populäres Verfahren zur wellenfunktionsbasierten Beschreibung der dynamischen Elektronenkorrelation ist.

Die Berücksichtigung der Korrelation erfolgt durch virtuelle Anregung der Elektronen. Hierzu dient der Anregungsoperator $\hat{\tau}_\mu$ für die Anregung μ . Mit jeder dieser Anregungen ist eine sogenannte Amplitude t_μ verbunden. Wirken diese Korrelations-Operatoren nun auf den Hartree-Fock-Zustand $|\text{HF}\rangle$, so erhält man die Coupled Cluster-Wellenfunktion,¹⁰

$$|\text{CC}\rangle = [\Pi_\mu (1 + t_\mu \hat{\tau}_\mu)] |\text{HF}\rangle. \quad (2.2.1)$$

$\hat{\tau}_\mu$ lautet beispielsweise für Doppelanregungen μ_2 :

$$\hat{\tau}_{ij}^{ab} = a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j. \quad (2.2.2)$$

Hierbei sei angemerkt, dass Gl. (2.2.1) zeigt, dass die Coupled Cluster-Wellenfunktion nicht-linear von den Amplituden abhängt. Man definiert nun den Cluster-Operator \hat{T} als¹⁰

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_{N_e}. \quad (2.2.3)$$

Hierbei sind beispielsweise die Ein-Elektronen-Anregungen \hat{T}_1 sowie die Zwei-Elektronen-Anregungen \hat{T}_2 definiert als:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a \hat{\tau}_i^a \quad (2.2.4)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{\substack{a>b \\ i>j}} t_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab}. \quad (2.2.5)$$

Mit Hilfe des Cluster-Operators lässt sich die Coupled Cluster–Wellenfunktion in einem exponentiellen Ansatz darstellen,¹⁰

$$|\text{CC}\rangle = \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle . \quad (2.2.6)$$

Mit dem vollständigen Cluster-Operator aus Gl. (2.2.3) ist die Methode identisch mit Full Configuration Interaction (Full CI). Werden stattdessen nur bestimmte \hat{T}_i berücksichtigt, so spricht man von dem *truncated* Coupled Cluster–Verfahren. Diese zeichnen sich im Gegensatz zu den *truncated* CI-Methoden durch Größenextensivität aus. Eines dieser *truncated* Coupled Cluster–Verfahren ist CCSD (Coupled Cluster Singles and Doubles), bei dem der Cluster-Operator aus \hat{T}_1 und \hat{T}_2 zusammengesetzt ist. Der ursprüngliche Ansatz aus Gl. (2.2.1) wird durch eine Potenzreihenentwicklung von Gl. (2.2.6) erhalten.

Um die Coupled Cluster–Energie zu berechnen, muss prinzipiell die Coupled Cluster–Schrödinger–Gleichung gelöst werden,¹⁰

$$\hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle = E^{\text{CC}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle . \quad (2.2.7)$$

Eine variationelle Strategie zur Lösung dieser Gleichung ist nur für kleine Systeme praktikabel, da eine Ableitung der Coupled Cluster–Wellenfunktion nach den Amplituden aufgrund der nicht-linearen Abhängigkeit der Amplituden zu sehr vielen, komplizierten Termen führt. Stattdessen erfolgt die Lösung von Gl. (2.2.7) mit einem projizierten Ansatz.⁴¹ Zunächst wird Gl. (2.2.7) hierzu von links mit $\exp(-\hat{T})$ multipliziert:

$$\exp(-\hat{T}) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle = E^{\text{CC}} |\text{HF}\rangle . \quad (2.2.8)$$

Die Anwendung der Baker–Campbell–Hausdorff–Entwicklung auf Gl. (2.2.8) führt in jedem Fall zu genau fünf Termen, da im Hamilton-Operator nur Determinanten, die sich um weniger als zwei Anregungen unterscheiden, gekoppelt sind.¹⁰

$$\begin{aligned} \exp(-\hat{T}) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle &= \hat{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] \\ &\quad + \frac{1}{4!} [[[[[[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] . \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

Gl. (2.2.8) wird nun auf $\langle \text{HF} | \hat{\tau}_\mu^\dagger = \langle \mu |$ projiziert. Dies resultiert in den sogenannten Vektorgleichungen zur Bestimmung der Amplituden oder verkürzt, Amplitudengleichungen:

$$\Omega_{\mu_i} = \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle = 0 . \quad (2.2.10)$$

Die Coupled Cluster–Energie kann aus Gl. (2.2.8) durch Projektion auf $\langle \text{HF} |$ erhalten werden.

$$\langle \text{HF} | \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}) |\text{HF}\rangle = \langle \text{HF} | \hat{\mathcal{H}} |\text{CC}\rangle = E^{\text{CC}} . \quad (2.2.11)$$

Hierbei sei angemerkt, dass

$$\langle \text{HF} | \exp(-\hat{T}) = \langle \text{HF} | . \quad (2.2.12)$$

Dank des Brillouin-Theorems und da der Hamilton-Operator ein Zweiteilchen-Operator ist, tragen zur Energie ausschließlich Doppelanregungen bei. Dies erlaubt es Gl. (2.2.11) stets als

$$\langle \text{HF} | \hat{\mathcal{H}} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) |\text{HF}\rangle = E^{\text{CC}} \quad (2.2.13)$$

zu schreiben.

In die Energie fließen nur einfach und zweifach angeregte Amplituden ein. Höher angeregte Amplituden sind mit diesen über Gl. (2.2.10) gekoppelt. Die Hartree-Fock-Energie ist nach Gl. (2.2.13) in der CC-Energie enthalten, weshalb man diese auch als Summe aus dieser und einem Korrelationsbeitrag $E^{\Delta CC}$ schreiben kann,

$$E^{\text{CC}} = E^{\text{SCF}} + \langle \text{HF} | \hat{\mathcal{H}} \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \text{HF} \rangle = E^{\text{SCF}} + E^{\Delta \text{CC}} . \quad (2.2.14)$$

Gesucht wird also die Energie E^{CC} unter der Nebenbedingung, dass die Amplitudengleichungen (2.2.10) erfüllt sind. Für solche Fälle bietet sich die Lagrange-Technik an, wobei hier die Lagrange-Multiplikatoren zu Ω_{μ_i} als $\bar{t}_{\mu_i}^{(0)}$ bezeichnet werden. Die hochgestellte Null gibt hierbei an, dass es sich um die Multiplikatoren für den Grundzustand handelt. Die Diskussion der Multiplikatoren für angeregte Zustände ist in Abschnitt 5.5 zu finden. In der hier verwendeten Notation lautet nun die bezüglich Orbitalrotationen unrelaxierte Grundzustands-CC-Lagrangefunktion:

$$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}} = E^{\text{CC}} + \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \Omega_{\mu_i} , \quad (2.2.15)$$

oder, in Analogie zu Gl. (2.2.14),

$$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}} = E^{\text{SCF}} + \mathcal{L}^{\Delta \text{CC:unrelaxiert}} . \quad (2.2.16)$$

Die Ableitung der Lagrangefunktion nach den Lagrange-Multiplikatoren muss hierbei Gl. (2.2.10) erfüllen,

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}}}{\partial \bar{t}_{\mu_i}^{(0)}} = \Omega_{\mu_i} \stackrel{!}{=} 0 . \quad (2.2.17)$$

Umgekehrt kann aus Gl. (2.2.15) ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren erhalten werden, indem die Gleichung nach den Amplituden abgeleitet und gleich null gesetzt wird,⁴²

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}}}{\partial t_{\nu_j}} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{\partial E^{\text{CC}}}{\partial t_{\nu_j}} + \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \frac{\partial \Omega_{\mu_i}}{\partial t_{\nu_j}} . \quad (2.2.18)$$

Durch Umstellen von Gl. (2.2.19) wird ein lineares Gleichungssystem erhalten,

$$-\boldsymbol{\eta} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)} \mathbf{A}^{\text{CC}} , \quad (2.2.19)$$

mit^{42,43}

$$-\boldsymbol{\eta}_\nu = \frac{\partial E^{\text{CC}}}{\partial t_\nu} = \langle \text{HF} | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_\nu] \exp(\hat{T}_1) | \text{HF} \rangle , \quad (2.2.20)$$

sowie der Coupled Cluster-Jacobi-Matrix \mathbf{A}^{CC} ,⁴⁴

$$A_{\mu_i \nu_j}^{\text{CC}} = \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}}}{\partial \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \partial t_{\nu_j}} = \frac{\partial \Omega_{\mu_i}}{\partial t_{\nu_j}} , \quad (2.2.21)$$

$$\frac{\partial \Omega_{\mu_i}}{\partial t_{\nu_j}} = \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_\nu] \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle . \quad (2.2.22)$$

Die CC-Lagrangefunktion in Gl. (2.2.15) lässt sich auch anhand von Ein- und Zwei-Elektronen-Dichtematrizen darstellen.

$$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}} = E_{\text{nn}} + \sum_{pq} D_{pq}^{\text{CC}} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs}^{\text{CC}} g_{pqrs}. \quad (2.2.23)$$

Die (nicht orbitalrelaxierten) Ein- und Zwei-Teilchen-CC-Dichtematrizen lauten analog zu Gl. (2.1.31) und (2.1.33):⁴⁵

$$D_{pq}^{\text{CC}} = \langle \Lambda | \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle, \quad (2.2.24)$$

$$\langle \Lambda | = \langle \text{HF} | + \sum_i \sum_{\mu} \bar{t}_{\mu i}^{(0)} \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}), \quad (2.2.25)$$

und

$$d_{pqrs}^{\text{CC}} = \langle \Lambda | \hat{e}_{pqrs} | \text{CC} \rangle. \quad (2.2.26)$$

Die Coupled Cluster–Ein-Elektronendichte lautet folglich⁴⁵

$$\rho^{\text{CC}}(\mathbf{r}) = \langle \Lambda | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \text{HF} \rangle = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{CC}} \Omega_{pq}. \quad (2.2.27)$$

2.2.1 Coupled Cluster Singles and Doubles: CCSD

In dem Cluster-Operator der Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD)-Methode sind Einfach- und Doppel-Anregungen enthalten:¹⁰

$$\hat{T}^{\text{CCSD}} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (2.2.28)$$

Dies führt zu folgenden Vektorgleichungen:

$$\Omega_1 = \langle \mu_1 | \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}^{\text{CCSD}}) | \text{HF} \rangle = 0, \quad (2.2.29)$$

$$\Omega_2 = \langle \mu_2 | \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}^{\text{CCSD}}) | \text{HF} \rangle = 0. \quad (2.2.30)$$

Mit dem Ähnlichkeitstransformierten Hamilton-Operator $\tilde{\mathcal{H}} = \exp(-\hat{T}_1) \hat{\mathcal{H}} \exp(\hat{T}_1)$ ergibt sich aus Gl. (2.2.29) und (2.2.30):

$$\Omega_1 = \langle \mu_1 | \tilde{\mathcal{H}} + [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \quad (2.2.31)$$

$$\Omega_2 = \langle \mu_2 | \tilde{\mathcal{H}} + [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[\tilde{\mathcal{H}}, \hat{T}_2], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle. \quad (2.2.32)$$

2.2.2 Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles: CC2

Die Second-Order Approximate Coupled Cluster Singles and Doubles-Methode (CC2) stellt eine Näherung zu CCSD dar. Sie wurde von Christiansen *et al.* speziell für die Behandlung angeregter Zustände entwickelt.^{11,46} Die Vektorgleichung für die Doppelanregungen Ω_2 wird hierbei durch einen genäherten Ausdruck ersetzt, der ein günstigeres Skalierungsverhalten mit der Systemgröße aufweist. Grundlage hierfür sind störungstheoretische Überlegungen.^{11,46,47}

Im CCSD-Modell ist die Energie bis zur dritten Ordnung Störungstheorie korrekt beschrieben, wobei der Rechenaufwand eine Skalierung von $\mathcal{O}(N^6)$ aufweist.¹¹ Im CC2-Modell wird der Ausdruck für die Berechnung der Doppelanregungen in Ω_2 durch den Ausdruck ersetzt, der in erster Ordnung korrekt ist. So werden im CC2-Modell die Terme, die für die $\mathcal{O}(N^6)$ -Skalierung verantwortlich sind, nicht berechnet.

Somit skaliert der Rechenaufwand von CC2 mit $\mathcal{O}(N^5)$. Die Energie ist im CC2-Modell wie bei der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) korrekt in zweiter Ordnung. Für die Grundzustandsenergie ist CC2 also mit MP2 gleichwertig, jedoch ermöglicht CC2 durch die Inklusion von Einfachanregungen einen einfachen Zugang zu angeregten Zuständen. Die Stärken der CC2-Methode liegen also in einer niedrig skalierenden, wellenfunktionsbasierten Beschreibung angeregter Zustände. Ausgehend von den Vektorgleichungen des CCSD-Modells in Gl. (2.2.32) lauten die CC2-Vektorgleichungen:¹¹

$$\Omega_1 = \langle \mu_1 | \tilde{\mathcal{H}} + [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle, \quad (2.2.33)$$

$$\Omega_2 = \langle \mu_2 | \tilde{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{F}}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle. \quad (2.2.34)$$

Hierbei ist $\hat{\mathcal{F}}$ der Fock-Operator aus Gl. (2.1.18). Ω_1 ist also unverändert. Die Berechnung der t_2 -Amplituden ist in CC2 direkt möglich über⁴⁶

$$t_{ij}^{ab} = -\frac{(ai|bj)}{\epsilon_{abij}}, \quad (2.2.35)$$

$$\epsilon_{abij} = \epsilon_a - \epsilon_i + \epsilon_b - \epsilon_j. \quad (2.2.36)$$

Hierbei taucht das \hat{T}_1 -transformierte Zwei-Elektronen-Integral auf,

$$(pq|\tilde{r}s) = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} \Lambda_{\mu p}^p \Lambda_{\nu q}^h \Lambda_{\kappa r}^p \Lambda_{\lambda s}^h (\mu\nu|\kappa\lambda), \quad (2.2.37)$$

mit den \hat{T}_1 -transformierten Molekülorbitalkoeffizienten⁴⁸

$$\mathbf{\Lambda}^p = (\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T) \mathbf{C}, \quad (2.2.38)$$

$$\mathbf{\Lambda}^h = (\mathbf{1} + \mathbf{t}_1) \mathbf{C}. \quad (2.2.39)$$

Die Ableitungen der Vektorgleichungen nach den Amplituden ergibt nach Gl. (2.2.22) die CC2-Jacobi-Matrix. Diese lautet^{11,12}

$$\mathbf{A}^{\text{CC2}} = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 | [\tilde{\mathcal{H}} + [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_1 | [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle \\ \langle \mu_2 | [\tilde{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_2 | [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.2.40)$$

$$\langle \mu_2 | [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle = \delta_{ij} \delta_{ab} \epsilon_{abij}. \quad (2.2.41)$$

Die MP2-Methode soll hier nicht im Detail besprochen werden. Prinzipiell erhält man die MP2-Gleichungen aus den CC2-Gleichungen, indem man die Einzelanregungs-Amplituden \mathbf{t}_{μ_1} und die entsprechenden Multiplikatoren $\tilde{\mathbf{t}}_{\mu_1}^{(0)}$ gleich Null setzt. Explizite Gleichungen für MP2 in der RI-Näherung (siehe Abschnitt 2.3) inklusive Kerngradienten können beispielsweise in den Referenzen 49 und 50 gefunden werden.

2.3 Behandlung der Zwei-Elektronen-Integrale

Die Berechnung des Vier-Index-Zwei-Elektronen-Integrals $(ia|jb)$, wie es zum Beispiel in Gl. (2.2.36) benötigt wird, skaliert mit $\mathcal{O}(N^5)$ und ist somit der Flaschenhals einer MP2- oder CC2-Rechnung für große Systeme. Im teuersten Schritt der Rechnung, das heißt bei der Transformation des ersten Index in die Molekülorbital-Basis, skaliert der Rechenaufwand mit $\mathcal{O}(N_{\text{ao}}^4 N_{\text{occ,aktiv}})$, wobei N_{ao} die Anzahl der Basisfunktionen und $N_{\text{occ,aktiv}}$ die Anzahl der aktiven besetzten Molekülorbitale ist,

$$(i\nu|\kappa\lambda) = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\mu\nu|\kappa\lambda). \quad (2.3.1)$$

Durch Density-Fitting (DF), einer Variante der resolution-of-the-identity-(RI)-Näherung, kann die Anzahl der benötigten Rechenoperationen signifikant reduziert werden.^{28,29} Prinzipiell lässt sich das Vier-Index-Zwei-Elektronen-Integral auch mit Dichten darstellen,²⁹

$$(ia|jb) = \int \int \frac{\rho_{ia}(\mathbf{r})\rho_{jb}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.3.2)$$

Die Dichte ρ soll nun durch die Dichte $\tilde{\rho}$ genähert werden, die in einer Hilfsbasis mit den Fit-Koeffizienten d ausgedrückt wird,^{29,51}

$$\tilde{\rho}_{ia}(\mathbf{r}) = \sum_P d_P^{ia} |P(\mathbf{r})|, \quad (2.3.3)$$

mit

$$d_P^{rs} = V_{pq}^{-1} G_{rs}^P, \quad (2.3.4)$$

$$V_{PQ} = (P|Q) = \int \int \frac{Q(1)P(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.3.5)$$

$$G_{rs}^P = (rs|P) = \int \int \frac{r(1)s(1)P(2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.3.6)$$

Nun sollen die Dichten $(pq|)$ und $|rs)$ für das Integral $(pq|rs)$ nach der gleichen Methode angenähert werden,

$$|rs) \approx |\widetilde{rs}) = d_P^{rs}|P). \quad (2.3.7)$$

Damit kann das 2-Elektronen-4-Index-Integral geschrieben werden als²⁸

$$(pq|rs)_{DF} = (\widetilde{pq}|\widetilde{rs}) = \sum_{PQ} G_{pq}^P V_{PQ}^{-1} G_{rs}^Q. \quad (2.3.8)$$

Wenn die Matrix \mathbf{V}^{-1} in das Produkt ihrer Quadratwurzel nach $\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{V}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-\frac{1}{2}}$ zerlegt wird, kann Gl. (2.3.8) umgeschrieben werden zu⁴⁹

$$\sum_{PQ} G_{pq}^P V_{PQ}^{-1} G_{rs}^Q = \sum_P B_{pq}^P B_{rs}^P, \quad (2.3.9)$$

$$B_{pq}^P = \sum_R V_{PR}^{-\frac{1}{2}} G_{pq}^R. \quad (2.3.10)$$

In Gl. (2.3.10) wurde das Drei-Index-Zwei-Elektronen-Integral \mathbf{B} eingeführt. Die Verwendung dieser Integrale hat zwei Vorteile. Erstens verringert sich der benötigte Speicher, da für das Integral $(ia|jb)$ statt $N_{\text{vir}}^2 \cdot N_{\text{occ,aktiv}}^2$ Elemente in der RI-Näherung nur $N_{\text{aux}} \cdot N_{\text{vir}} \cdot N_{\text{occ,aktiv}}$ Elemente benötigt werden. N_{aux} bezeichnet die Anzahl an Hilfsbasisfunktionen. Zweitens kann der Flaschenhals der Rechnung, also der mit $\mathcal{O}(N^5)$ skalierende Schritt, nun in drei Teilschritte zerlegt werden. Die Teilschritte zur Berechnung der \mathbf{B} s skalieren mit den $\mathcal{O}(N_{\text{occ,aktiv}} N_{\text{aux}} N_{\text{ao}}^2)$ und $\mathcal{O}(N_{\text{occ,aktiv}} N_{\text{aux}}^2 N_{\text{ao}})$, wobei N_{aux} die Dimension der Hilfsbasis ist:

$$G_{i\nu}^Q = \sum_{\mu} c_{\mu i}(\mu\nu|Q), B_{i\nu}^P = \sum_Q G_{i\nu}^Q V_{QP}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.3.11)$$

Die Multiplikation der beiden Drei-Index-Integrale skaliert mit $\mathcal{O}(N_{\text{vir}}^2 N_{\text{occ,aktiv}}^2 N_{\text{aux}})$. Dies ist zwar noch ein $\mathcal{O}(N^5)$ -Schritt, jedoch ist dies günstiger als der Ansatz aus Gl. 2.3.1.

$$(ia|jb)_{DF} = \sum_P B_{ia}^P B_{jb}^P. \quad (2.3.12)$$

Es sei auch das robuste Density-Fitting erwähnt. Hier lautet das Integral^{51,52}

$$(pq|rs)_{DF} = (\widetilde{pq}|rs) + (pq|\widetilde{rs}) - (\widetilde{pq}|\widetilde{rs}). \quad (2.3.13)$$

Das robuste DF wird häufig verwendet, wenn der Operator \hat{o} in $(pq|\hat{o}|rs)_{DF}$ nicht der Coulomb-Operator \hat{g} ist. Dies ist beispielsweise bei R12-Methoden der Fall.²⁸ Ein weiteres Beispiel ist CAM-DFT, für dessen Austausch-Integrale robustes DF verwendet wird, siehe Abschnitt 5.2.4.¹⁸

2.4 Dichtefunktionaltheorie

Im folgenden Kapitel wird ein weiterer, populärer Ansatz zur Beschreibung der Elektronenstruktur vorgestellt: Die Dichtefunktionaltheorie (DFT). In ihrer orbitalfreien Formulierung basiert diese nicht auf einer Wellenfunktion, sondern alleine auf der Elektronendichte. Die DFT ist aus zwei Blickwinkeln ein besonders wichtiger Aspekt dieser Arbeit: Im Kohn-Sham-Formalismus stellt sie eine niedrig skalierende Alternative zu Methoden wie MP2 oder CC2 für molekulare Systeme dar. Über die zeitabhängige DFT (TDDFT) wird die Berechnung von Anregungsenergien sowie Eigenschaften angeregter Zustände ermöglicht. Zum anderen wird die DFT in der FDE-Methode verwendet, um intermolekulare Wechselwirkungen zu beschreiben. Hierbei wird ausgenutzt, dass DFT-Energien nicht über Orbitale, sondern alleine über die Elektronendichte in einem sogenannten orbitalfreien Ansatz zugänglich sind. Dieses Kapitel beginnt mit einer kurzen Einführung in die DFT. Anschließend werden verschiedene Möglichkeiten für genährte Funktionale für den Austausch-Korrelations-Beitrag sowie die kinetische Energie besprochen.

2.4.1 Die Energie als Funktional der Elektronendichte

Im Zentrum der DFT steht anstelle der Wellenfunktion jene in Kapitel 2.1.2 bereits eingeführte Elektronendichte des elektronischen Grundzustands, siehe Gl. (2.1.25).⁵³ Die Elektronendichte wird durch drei Raumkoordinaten beschrieben unabhängig von der Anzahl der Elektronen des Systems, während eine N_e -Elektronen-Wellenfunktion $3N_e$ -dimensional ist. Eine DFT-Rechnung

in der orbitalfreien Formulierung skaliert folglich linear mit der Systemgröße. Während eine prinzipiell exakte, linear skalierende Methode sehr verlockend klingt, stellt sich jedoch schnell heraus, dass man entweder die lineare Skalierung beibehält und große Fehler in der Beschreibung der kinetischen Energie in Kauf nimmt, oder Orbitale einführt, mit denen auf Kosten der linearen Skalierung die kinetische Energie einer Slater-Determinante exakt bestimmt werden kann. Im Folgenden sollen beide Ansätze vorgestellt werden.

Die Verwendung der Elektronendichte wird durch die beiden sogenannten Hohenberg-Kohn-Theoreme gerechtfertigt.⁵⁴ Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das externe Potential $v^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ bis auf eine additive Konstante ein eindeutiges Funktional der Grundzustands-Elektronendichte ρ ist. An dieser Stelle ist mit dem externen Potential das Coulomb-Potential der Atomkerne gemeint. Dies bedeutet, dass die Elektronendichte eindeutig den Hamilton-Operator und somit sämtliche Eigenschaften des Grundzustands festlegt. Ein molekulares System kann allein über die Elektronendichte beschrieben werden, die Kenntnis der elektronischen Wellenfunktion ist nicht notwendig. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem liefert ein Variationsprinzip für die DFT. Es beweist, dass die korrekte Grundzustands-Elektronendichte das Minimum des exakten Energiefunktional und damit die Grundzustands-Energie darstellt und somit variationell erhalten werden kann.

Das Energiefunktional, das nach dem ersten Theorem eindeutig zu Potential $v^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ gehört, lautet nun^{1,53,54}

$$E_{v(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] = V[\rho(\mathbf{r})] + F[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{nn}} = \int \rho(\mathbf{r})v^{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{nn}}. \quad (2.4.1)$$

Das Funktional F wird nun weiter zerlegt in die (klassische) Elektron-Elektron-Abstoßung J_{ee} und einen Rest-Term G :⁵⁴

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})] = J_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.4.2)$$

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}^{\text{nichtklassisch}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.4.3)$$

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \langle \Psi[\rho(\mathbf{r})] | \nabla_i^2 | \Psi[\rho(\mathbf{r})] \rangle, \quad (2.4.4)$$

wobei das Funktional G die kinetische Energie T sowie die nichtklassische Elektronenwechselwirkung $E_{ee}^{\text{nichtklassisch}}$ beinhaltet.⁵⁵ Auf Kohn und Sham geht die Idee zurück, dass das Funktional G in die kinetische Energie des wechselwirkungsfreien Referenzsystems T_s mit identischer Elektronendichte ρ sowie einen Ausdruck E_{xc} , der den Elektronenaustausch (engl. *exchange*, abgekürzt x) und alle Elektronenkorrelation (engl. *correlation*, abgekürzt c) beinhaltet.¹

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.4.5)$$

Die Differenz T_c zwischen exakter und genäherter kinetischer Energie ist in dieser Formulierung in E_{xc} enthalten,⁵⁵

$$T_c[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.4.6)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_{ee}^{\text{nichtklassisch}}[\rho(\mathbf{r})] + T_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.4.7)$$

Somit setzt sich die DFT-Grundzustandsenergie wie folgt zusammen, wobei die Abhängigkeit der Dichte vom Radius impliziert sein soll,

$$E^{\text{DFT}} = T_s[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + J_{\text{ee}}[\rho] + V[\rho] + E_{\text{nn}}. \quad (2.4.8)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass sich T_s exakt als kinetische Energie der Slater-Determinante Φ_s berechnen lässt,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{occ}}} \langle \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] | \nabla_i^2 | \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{occ}}} \langle \phi_i^{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] | \nabla_i^2 | \phi_i^{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (2.4.9)$$

In dieser Formulierung muss nur E_{xc} durch ein Funktional angenähert werden. Mit ϕ_i^{KS} werden in Kohn-Sham-DFT (KS-DFT) erneut Ein-Teilchen-Orbitale eingeführt, die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale. Es sei angemerkt, dass es sich bei diesen um die Orbitale des wechselwirkungsfreien Referenzsystems handelt. Diese haben eine beschränkte Aussagekraft, auch wenn die Orbitalenergien oft mit denen aus der Hartree-Fock-Methode erhaltenen Orbitale vergleichbar sind.^{53,56} Aus den Kohn-Sham-Orbitalen kann nun die Elektronendichte analog zu Hartree-Fock in Gl. (2.1.36) erhalten werden nach

$$\rho^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.4.10)$$

Die Energie kann in der KS-DFT als Summe des Integrals über das effektive Potential v^{eff} , der kinetischen Energie und der Kern-Kern-Abstoßung geschrieben werden,

$$E^{\text{KS}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v^{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho] + E_{\text{nn}}, \quad (2.4.11)$$

$$v^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.4.12)$$

Die Minimierung der Energie mit Kohn-Sham-DFT unterscheidet sich von Hartree-Fock im Wesentlichen nur durch die Existenz eines Austausch-Korrelationsterms anstelle (oder zusätzlich, siehe Abschnitt 2.4.2) des Austausch-Terms. Aufgrund der Relevanz für spätere Überlegungen wird an dieser Stelle die Fock-Matrix für Kohn-Sham-DFT definiert. Diese lautet

$$F_{pq}^{\text{KS}} = \langle p | -\frac{1}{2} \nabla^2 | q \rangle + v_{pq}^{\text{eff}}, \quad (2.4.13)$$

$$v_{pq}^{\text{eff}} = \langle p | v^{\text{eff}} | q \rangle. \quad (2.4.14)$$

Über Gl. (2.1.22) ist somit das effektive DFT-Potential in den Orbitalenergien enthalten.

2.4.2 Austausch-Korrelationsfunktionale

In der Dichtefunktionaltheorie wird der Austausch-Korrelationsbeitrag E_{xc} zur Gesamtenergie durch ein genähertes Funktional aus der Elektronendichte bestimmt. Anders als dies beispielsweise bei den Coupled Cluster-Methoden der Fall ist, die nach im Cluster-Operator enthaltene Anregungen und somit Qualität der Beschreibung der Elektronenkorrelation hierarchisch geordnet werden können, können genäherte Dichtefunktionale nicht systematisch verbessert werden.⁵⁵

Dennoch kann versucht werden, die entsprechenden Funktionale in eine Ordnung zu bringen. Hierzu hat Perdew den Begriff der Jakobsleiter (engl. *Jacob's ladder*) aus der Bibel entlehnt. Jede Sprosse dieser Leiter umfasst Funktionale, die aus mehr *Zutaten* bestehen.⁵⁷ Es sei jedoch angemerkt, dass Funktionale von einer höheren Stufe nicht zwangsläufig auch eine bessere Darstellung der Austausch-Korrelation sind. Im Folgenden werden vier Typen von Funktionalen (oder Sprossen der Leiter) besprochen. Diese sind reine Dichtefunktionale vom Typ der lokalen Dichtenäherung (LDA) und Gradientennäherung (GGA), Hybridfunktionale und reichweitenseparierte (RS) Dichtefunktionale. Es sei noch angemerkt, dass letztere RS-Funktionale keine Sprosse der ursprünglichen Jakobsleiter darstellen.

Lokale Dichtefunktionale

Das einfachste Austausch-Korrelationsfunktional wird mit der lokalen Dichtenäherung (engl. *local density approximation*, kurz LDA) erhalten. Bei dieser wird angenommen, dass das Austausch-Korrelationsloch um ein Elektron lokalisiert ist.⁵³ Das Funktional liefert die exakte Austausch-Korrelationsenergie für das homogene Elektronengas.³⁵ Mit dem homogenen Elektronengas ist eine räumlich konstante Elektronendichte vor einem homogenen, positiv geladenen Hintergrund gemeint. Das LDA-Funktional hat die Form^{1,54}

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e_{xc}^{LDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \, d\mathbf{r}. \quad (2.4.15)$$

e_{xc}^{LDA} in Gl. (2.4.15) ist die sogenannte Austausch-Korrelations-Energiedichte für das homogene Elektronengas, also die Energie pro Elektron im Volumen $d\mathbf{r}$.⁵³

Die Idee, dass die Elektronendichte räumlich konstant ist, stellt für die meisten molekularen Systeme eine sehr grobe Näherung dar. Wenn Inhomogenitäten in der Elektronendichte einbezogen werden sollen, so bietet es sich an ein Funktional zu definieren, was nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch von ihrem Gradienten abhängt, was zu Funktionalen vom Typ GGA (engl. *generalized gradient approximation*) führt. Allgemein lässt sich so ein Funktional schreiben als⁵⁸

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \, d\mathbf{r}. \quad (2.4.16)$$

$$(2.4.17)$$

Später werden die Ableitungen von Funktionalen des Typs GGA betrachtet, weshalb hier eine andere Schreibweise von Gl. (2.4.17) vorgestellt werden soll.⁵⁹ Der Gradient der Dichte $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ist in γ enthalten, wobei $\gamma_{\sigma\sigma'} = \nabla\rho_\sigma \nabla\rho_{\sigma'}$,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) \, d\mathbf{r}, \quad (2.4.18)$$

wobei die Variable σ den Spin angibt. Auf dieser Schreibweise basiert auch die XCfun-Bibliothek von Ekström,⁶⁰ mit deren Hilfe genäherte Dichtefunktionale und ihre Ableitungen in das KOALA-Programm implementiert sind.

Ein GGA-Funktional kann auch als Korrektur des LDA-Funktional betrachtet werden. Wenn die Elektronendichte einen Gradienten von 0 aufweist, so muss ein GGA-Funktional in das LDA übergehen.⁶¹ Es sei hier auf eine Formulierung von Becke zur Berechnung des Austauschs durch LDA plus eine Gradientenkorrektur hingewiesen, in der sich das GGA aus dem LDA-Funktional und additiv einer Gradienten-Korrektur zusammensetzt.⁶² Beispielsweise kann so der Austausch-Beitrag in der Notation von Lee, Lee und Parr dargestellt werden als:⁶³

$$E_x^{\text{GGA,B86}} = E_x^{\text{LDA}} + \beta \cdot 2^{\frac{1}{3}} C_x \int \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) G \left(\frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}. \quad (2.4.19)$$

$$(2.4.20)$$

E_x^{LDA} ist der Dirac-Austausch und C_x die Dirac-Konstante,

$$E_x^{\text{LDA}} = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.4.21)$$

$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.4.22)$$

$$(2.4.23)$$

und G eine Funktion, die das genaue GGA spezifiziert. β ist ein Parameter, der beispielsweise in den Arbeiten von Becke durch einen Fit an einen Datensatz empirisch ermittelt wird.^{62,64}

Ein solches GGA-Funktional ist PBE (kurz für die Entwickler des Funktional, nämlich Perdew, Burke und Ernzerhof), welches in allen später vorgestellten Anwendungen im Wechselwirkungsbeitrag des Frozen-Density Embeddings zum Einsatz kommt.⁵⁸ Perdew fomuliert das Austauschfunktional durch Multiplikation mit einer hier nicht näher definierten Funktion F_x ,^{58,65}

$$E_x^{\text{GGA,PW91}} = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.4.24)$$

$$s = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{2 (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})}. \quad (2.4.25)$$

Für die lokalen Dichtefunktionale des Austauschs bietet sich eine verkürzte Schreibweise an:⁶⁶

$$E_x^{\text{DFA}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int K_{\sigma}^{\text{DFA}} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.4.26)$$

DFA steht hierbei für *density functional approximation* und kann stellvertretend für ein Funktional vom Typ LDA oder GGA sein.

Dichtefunktionale mit reinem Austausch

In dem Ansatz des Kohn-Sham-DFTs werden Molekülorbitale eingeführt. Dies ermöglicht es einen reinen (manchmal auch als exakt bezeichneten) Austausch wie in Gl. (2.1.15) zu berechnen. Ersetzt man den DFT-Austausch vollständig mit diesem Hartree-Fock-ähnlichen reinen Austausch, so erhält man ein für chemische Fragestellungen unbrauchbares Funktional. In dem reinen Austausch ist, anders als bei einem angenäherten Austausch-Funktional, keine statische Korrelation

enthalten, da dieser nur auf einer einzigen Slater-Determinante beruht. Jedoch zeigen Überlegungen zur adiabatischen Verbindung wechselwirkender und nicht-wechselwirkender elektronischer Zustände, dass ein Bruchteil c_x reiner Austausch in einem Funktional enthalten sein sollte.^{67,68} Nach Beckes vereinfachter Formulierung mit nur einem Parameter ist die allgemeine Form eines solchen Funktionals gegeben als:⁶⁹

$$E_{xc}^{\text{Hybrid,1Parameter}}[\rho] = E_{xc} + c_x (E_x^{\text{rein}} - E_x^{\text{DFA}}) . \quad (2.4.27)$$

Funktionale mit einem Anteil an reinem Austausch nennt man Hybrid-Funktionale. In diesem Modell ist der Austausch nicht mehr eine lokale Größe.

Die Menge an benötigtem exakten Austausch ist von dem jeweils zu behandelnden System abhängig.⁶⁹ In der Praxis wird jedoch c_x für ein konkretes Funktional in der Regel festgelegt. So ist dieser Faktor in dem Funktional B3PW91 0.2, wobei dieser Wert empirisch ermittelt wurde.⁶⁸ Besonders hervorgehoben sei das sehr erfolgreiche Funktional B3LYP, welches auch später in dieser Arbeit Anwendung findet.⁷⁰ Dieses besitzt insgesamt drei empirische Parameter, die von Beckes Arbeiten zu dem Funktional B3PW91 übernommen wurden.⁶⁸

Da der Elektronenaustausch genähert beschrieben wird, jedoch die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen exakt bestimmt werden kann, kommt es zu dem sogenannten Selbstwechselwirkungsfehler in der DFT.⁷¹ Besonders problematisch gestaltet sich dadurch die Berechnung von langreichweitigen Wechselwirkungen, bei denen sich besonders lokale Dichtefunktionale falsch verhalten.^{72,73} Dieses wird besonders deutlich bei der Beschreibung von sogenannten Charge-Transfer-Anregungen oder Rydberg-Zuständen. Dieses Problem wird durch Einbezug von mehr nicht-lokalem Austausch zwischen entfernten Orbitalen verbessert.⁷² Eine Lösungsmöglichkeit ist die Unterteilung des Austauschs in kurzreichweitige (engl. *short-range*, kurz SR) und langreichweitige (engl. *long-range*, kurz LR) Wechselwirkung, was zu sogenannten RS-Dichtefunktionalen führt. Hierbei soll lediglich auf das Coulomb-Attenuated-B3LYP-Funktional eingegangen werden (CAMB3LYP).⁷ Der Ausdruck für den Austausch lautet dort⁶⁶

$$E_x^{\text{CAM}} = E_x^{\text{LR}} + E_x^{\text{SR}} , \quad (2.4.28)$$

$$E_x^{\text{LR}} = \sum_{ij} (ij) \left| \frac{\alpha - \frac{\beta}{2} \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \right| (ij) , \quad (2.4.29)$$

$$E_x^{\text{SR}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int K_{\sigma}^{\text{B88}} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \times \left((1 - \alpha) - \beta \left[\frac{8}{3} a_0 \left(\sqrt{\pi} \cdot \text{erf} \left(\frac{1}{2a_0} \right) + 2a_0(b_0 - c_0) \right) \right] \right) d\mathbf{r} . \quad (2.4.30)$$

Hierbei ist $\text{erf}(x)$ die Fehlerfunktion und der Parameter μ ein Skalierungsfaktor für den Anteil an reinem und DFT-Austausch an der Stelle r_{ij} . Wie bereits angemerkt, sollte stets DFA- und reiner Austausch enthalten sein. Der Parameter α dient dazu, dass auch bei kleinen Werten von r_{ij} mindestens $(100 \cdot \alpha)\%$ reiner Austausch enthalten ist. Der Parameter β bewirkt umgekehrt, dass stets mindestens $100 \cdot (1 - (\alpha + \beta))\%$ genäherter DFT-Austausch enthalten ist. Für das CAMB3LYP-Funktional wurden die drei Parameter durch einen Fit über einen Datensatz ermittelt. Die konkreten Werte lauten $\mu = 0.33 \text{ a.u.}$, $\alpha = 0.19$ und $\beta = 0.46$.⁷ Für die Definition der Parameter a_0 , b_0 und c_0 sei auf Referenz 7 verwiesen.

2.4.3 Funktionale für die kinetische Energie

Wie bereits besprochen kann die kinetische Energie auch exakt aus den Kohn-Sham-Orbitalen bestimmt werden. Die Nutzung von genäherten Funktionalen für die kinetische Energie macht die Verwendung von Orbitalen überflüssig, was zu einer deutlichen Reduktion der Rechenzeit führt. Es stellt sich also die Frage wann welcher Ansatz gewählt werden sollte.

Allgemein lässt sich sagen, dass alle bisher entwickelten genäherten Funktionalen praktisch nicht zur Beschreibung kovalenter Wechselwirkungen geeignet sind.^{74,75} Hierbei ist zu beachten, dass die kinetische Energie nach dem Virialtheorem einen sehr großen Beitrag zur Gesamtenergie liefert, also sich bereits kleine Fehler stark auf das Endergebnis auswirken.³⁵ Kohn-Sham-DFT ist die Methode der Wahl zur Beschreibung der meisten chemischen Systeme. Jedoch können diese Funktionalen für die schwächeren zwischenmolekularen Wechselwirkungen verwendet werden, wie dies für das Frozen-Density Embedding geschieht.⁷⁶

Das einfachste Funktional für die kinetische Energie geht von einem homogenen Elektronengas aus. In der LDA-Näherung erhält man das Thomas-Fermi (TF)-Funktional

$$T_s^{\text{TF}} = 2^{\frac{2}{3}} C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.4.31)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (2.4.32)$$

mit der Thomas-Fermi-Konstante C_F .^{76–78}

Eine Alternative stellt das sogenannte von Weizsäcker (vW)-Funktional dar.⁷⁹ Dieses beschreibt die kinetische Energie eines Systems mit zwei Elektronen in einem Orbital exakt,

$$T_s^{\text{vW}} = \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{8\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (2.4.33)$$

Sowohl das Thomas-Fermi als auch das von Weizsäcker-Funktional stellen jedoch eine zu grobe Näherung eines chemischen Systems dar um in der Praxis häufig Anwendung zu finden, jedoch bilden sie die Grundlage für weitere Funktionalen. Auf der Basis von Gl. (2.4.20) haben Lee, Lee und Parr (LLP) GGA-Funktionalen für die kinetische Energie entwickelt,⁶³

$$T_s^{\text{GGA,LLP}} = T_s^{\text{LDA}} + \alpha \cdot 2^{\frac{2}{3}} C_F \int \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) G \left(\frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}. \quad (2.4.34)$$

Darauf basierend und in Analogie zu Gl. (2.4.25) haben Lembarki und Chermette das PW91k-Funktional entwickelt, welches in dieser Arbeit für die Berechnung der kinetischen Energie verwendet wird,⁸⁰

$$T_s^{\text{GGA,PW91k}} = 2^{\frac{2}{3}} C_F \int \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) F_x(s) d\mathbf{r}. \quad (2.4.35)$$

3. Anregungsenergien für konventionelle Elektronenstruktur-Methoden

Im folgenden Kapitel erfolgt eine kurze Einführung in die lineare Antworttheorie zur Berechnung von Anregungsenergien. Eine genaue Herleitung der Gleichungen und eine umfassende Beleuchtung der verschiedenen Aspekte dieser Thematik ist nicht das Ziel dieser Arbeit, weshalb auf die ausführliche Betrachtung in der Literatur hingewiesen wird. Ein ausführlicher Überblick zur Behandlung der Antworttheorie mit einem besonderen Augenmerk auf Coupled Cluster-Methoden kann beispielsweise in Referenz 81 von Christiansen *et al.* gefunden werden. Bezüglich der zeitabhängigen Hartree-Fock-Theorie, CIS, zeitabhängiger DFT und der Tamm-Dancoff-Näherung soll Referenz 6 von Dreuw *et al.* erwähnt sein. Speziell für FDE-Methoden ist Referenz 43 von Höfener *et al.* hervorzuheben.

Zunächst wird das Konzept der Quasienergie vorgestellt, mit dem sowohl die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie als auch CC-Methoden behandelt werden können. Dem folgt eine allgemein gehaltene Diskussion der linearen Antwortfunktion. Anschließend wird auf die Berechnung von Anregungsenergien mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie und CC-Methoden eingegangen.

3.1 Die Quasienergie

In den vorherigen Kapiteln wurde von der stationären elektronischen Schrödinger-Gleichung in Gl. (2.1.1) ausgegangen. Die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^t - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(t) = 0. \quad (3.1.1)$$

Der zeitabhängige Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}^t$ wird hierbei aus dem stationären Fall aus Gl. (2.1.2) durch Addition eines zeitabhängigen hermiteschen Störungsoperators $\hat{V}(t)$ erhalten nach

$$\hat{\mathcal{H}}^t = \hat{\mathcal{H}} + \hat{V}(t). \quad (3.1.2)$$

Die Wellenfunktion Ψ wird nun in die sogenannte phasen-isolierte Form umgeschrieben,⁸¹

$$\Psi(t) = \exp(-iF(t))\tilde{\Psi}(t), \quad (3.1.3)$$

wobei $F(t)$ eine Funktion der Zeit sein soll.

Jetzt kann die sogenannte Quasienergie, sozusagen das zeitabhängige Analogon zur Energie E_e im stationären Fall in Gl. (2.1.1), eingeführt werden. Hierzu soll zunächst Gl. (3.1.1) umgeschrieben werden zu:

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^t - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\tilde{\Psi}(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial t}\tilde{\Psi}(t). \quad (3.1.4)$$

Die Ableitung von $F(t)$ wird auch als zeitabhängige Quasienergie $Q(t)$ bezeichnet,

$$\langle \tilde{\Psi}(t) | \left(\hat{\mathcal{H}}^t - i \frac{\partial}{\partial t} \right) | \tilde{\Psi}(t) \rangle = \frac{\partial F(t)}{\partial t} = Q(t). \quad (3.1.5)$$

Die zeitlich gemittelte Quasienergie $\{Q(t)\}_T$ ergibt sich nun als Integral von $Q(t)$ über einen Zeitraum T als⁸¹

$$Q = \{Q(t)\}_T = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} Q(t) dt. \quad (3.1.6)$$

Das Integral in Gl. (3.1.6) wird auch manchmal als Aktionsintegral bezeichnet.⁶

Der Störoperator $\hat{V}(t)$ kann als Fourier-Reihe über $2N + 1$ Frequenzen und den Störungsoperatoren \hat{X} und der Stärke der Störung ϵ geschrieben werden,

$$\hat{V}(t) = \sum_{k=-N}^N \exp(-i\omega t) \sum_{\hat{X}} \epsilon_{\hat{X}}(\omega_k) \hat{X}. \quad (3.1.7)$$

Der Erwartungswert eines Störungsoperators, hier \hat{A} genannt, ist

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi}(t) | \hat{A} | \tilde{\Psi}(t) \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \\ &+ \sum_k \exp(-i\omega_k t) \sum_j \langle \langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle \rangle_{\omega_k} \epsilon_j(\omega_k) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} \exp(-i(\omega_{k_1} + \omega_{k_2}) t) \sum_{j_1, j_2} \langle \langle \hat{A}; \hat{X}_{j_1}, \hat{X}_{j_2} \rangle \rangle_{\omega_{k_1}, \omega_{k_2}} \epsilon_{j_1}(\omega_{k_1}) \epsilon_{j_2}(\omega_{k_2}) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (3.2.2) enthält die lineare Antwortfunktion des Systems zur Störung \hat{A} . Antworten höherer Ordnung sollen im Folgenden nicht weiter beachtet werden.

3.2 Die lineare Antwortfunktion

Für nicht-variationelle Methoden wie CC bietet sich auch für die Betrachtung von zeitabhängigen Problemstellungen die Lagrange-Technik an. Hier soll zunächst eine allgemeine zeitabhängige Lagrangefunktion definiert werden, bevor aus deren zweiter Ableitung die lineare Antwortfunktion erhalten werden kann. Diese hängt von einem hier nicht näher spezifizierten Parameter λ , dessen Ableitung nach der Zeit $\dot{\lambda}$ und dem Lagrange-Multiplikator $\bar{\lambda}$ mit der Bedingung $e(\lambda, \dot{\lambda})$ ab. Diese lautet nun:^{43,81}

$$\mathcal{L}(\lambda, \dot{\lambda}, \bar{\lambda}) = Q(\lambda, \dot{\lambda}) + \bar{\lambda} e(\lambda, \dot{\lambda}). \quad (3.2.1)$$

Die lineare Antwortfunktion ist die zweite Ableitung der Lagrangefunktion zweiter Ordnung,⁴³

$$\langle \langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle \rangle_{\omega_k} = \left. \frac{d^2 \{ \mathcal{L}^{(2)} \}_T}{d\epsilon_{\hat{A}}(-\omega_k) d\epsilon_{\hat{X}_j}(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0}. \quad (3.2.2)$$

Sie lässt sich auch schreiben als:⁸¹

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle\rangle_{\omega_k} = C^{\pm\omega} \hat{P} \left(\hat{A}(-\omega_k), \hat{X}_j(\omega_k) \right) \left[\boldsymbol{\eta}^{\hat{A}} + \frac{1}{2} \mathbf{F}(-\omega_k) \lambda^{\hat{A}}(-\omega_k) \right] \lambda^{\hat{X}_j}(\omega_k), \quad (3.2.3)$$

$$\boldsymbol{\eta}^{\hat{A}} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{(2)}}{\partial \epsilon_{\hat{A}}(-\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0}, \quad (3.2.4)$$

$$\mathbf{F}(-\omega_k) = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{(2)}}{\partial \lambda^{(1)}(-\omega_k) \partial \lambda^{(1)}(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0}. \quad (3.2.5)$$

\hat{P} ist der Permutations-Operator, siehe Gl. (A.2.3). Hierbei ist die erste Fourier-Komponente von λ ,

$$\lambda^{(1)}(\omega_k) = \sum_{\hat{X}} \epsilon_{\hat{X}}(\omega_k) \lambda^{\hat{X}}(\omega_k) \quad (3.2.6)$$

mit der Antwort $\lambda^{\hat{X}}$ von λ auf Störung X .⁸¹ $C^{\pm\omega}$ dient zur Sicherstellung der Symmetrie der Antwortfunktion sowohl in Bezug auf komplexe Konjugation als auch Vorzeichenwechsel der Frequenz,

$$C^{\pm\omega} f^{\hat{X}, \hat{Y}}(\omega_{\hat{X}}, \omega_{\hat{Y}}) = f^{\hat{X}, \hat{Y}}(\omega_{\hat{X}}, \omega_{\hat{Y}}) + (f^{\hat{X}, \hat{Y}}(-\omega_{\hat{X}}, -\omega_{\hat{Y}}))^*. \quad (3.2.7)$$

Die entsprechenden Gleichungen für den variationellen Fall erhält man durch Streichen aller Terme mit $\bar{\lambda}$, daraus folgt $\mathcal{L} = Q$.⁴³

Die elektronischen Anregungsenergien lassen sich aus den Polstellen der linearen Antwortfunktion berechnen. Im Folgenden sollen die hierzu verwendeten Gleichungen für TDDFT (TD steht für *time-dependent*) und CC kurz vorgestellt werden.

3.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die zeitabhängige Formulierung der DFT (TDDFT) kann im Quasienergie-Formalismus erfolgen.^{82–84} Basis einer zeitabhängigen Betrachtung der Dichtefunktionaltheorie ist das Theorem von Runge-Gross.² Dieses stellt das zeitabhängige Gegenstück zu dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem dar. Nach diesem ist das Zeitabhängige Potential $v^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ bis auf eine additive, zeitabhängige Konstante ein eindeutiges Funktional der zeitabhängigen Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}, t)$.⁶

Der zeitlich gemittelte Quasienergie-Ausdruck für TDDFT lautet, siehe auch Gl. (2.4.8),⁸³

$$Q^{\text{TDDFT}}[\rho] = T_s[\rho] + Q_{\text{xc}}[\rho] + J_{\text{ee}}[\rho] + V[\rho] + E_{\text{nn}} - \{ \langle \Phi_s | i \frac{\partial}{\partial t} | \Phi_s \rangle \}_T, \quad (3.3.1)$$

wobei die Zeit- und Raumabhängigkeit der Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ impliziert sein soll.

In der TDDFT wird in der Regel die adiabatische Näherung für das Austausch–Korrelationspotential verwendet.⁸⁵ Diese ermöglicht die Verwendung der gleichen Funktionale für TDDFT wie für den zeitunabhängigen Fall. Hierbei wird der Quasienergie–Ausdruck für die Austausch–Korrelationsenergie durch die zeitlich gemittelte Austausch–Korrelationsenergie ersetzt,⁸³

$$Q_{\text{xc}}[\rho] \approx \{ E_{\text{xc}}[\rho] \}_T. \quad (3.3.2)$$

Ausgehend von dem zeitabhängigen Ansatz können nun die Anregungsenergien bestimmt werden. Diese ergeben sich aus den Polstellen der linearen Antwortfunktion.⁴³ Für variationelle Methoden lässt sich die Funktion nun schreiben als:^{43,81}

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle\rangle_{\omega_k} = -\eta^{\hat{A}}(\mathbf{F}(\omega_k))^{-1}\eta^{\hat{X}_j}. \quad (3.3.3)$$

Die Polstellen von Gl. (3.3.3) sind die Polstellen von $(\mathbf{F}(\omega_k))^{-1}$. Für λ können im Fall von Kohn-Sham-DFT die Orbitalrotationsparameter κ verwendet werden.⁴⁰ Die Matrix \mathbf{F} lässt sich nun schreiben als⁴³

$$\mathbf{F}(\omega_k) = \frac{\partial^2 Q^{(2)}}{\partial \kappa^{(1)}(-\omega_k) \partial \kappa^{(1)}(\omega_k)} = (\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]} - \omega_k \mathbf{S}^{[2]}. \quad (3.3.4)$$

$(\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]}$ ist die elektronische Hesse-Matrix. Die Anregungsenergien ω können nun als die Polstellen von \mathbf{F}^{-1} durch Lösen des Eigenwertproblems

$$(\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]} \mathbf{R} = \omega \mathbf{S}^{[2]} \mathbf{R}, \quad (3.3.5)$$

erhalten werden, wobei \mathbf{R} der Anregungsvektor ist.⁸¹ Die Matrix der Anregungsvektoren $\underline{\mathbf{R}}$ diagonalisiert die Hesse-Matrix, das Ergebnis ist eine diagonale Matrix $\underline{\mathbf{\Omega}}$, die die Anregungsenergien beinhaltet.

$$\underline{\mathbf{R}}^T (\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]} \underline{\mathbf{R}} = \underline{\mathbf{\Omega}}. \quad (3.3.6)$$

Für TDDFT ergibt sich so die Casida-Gleichung,^{3,4}

$$(\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]} \mathbf{R} = \omega \mathbf{S}^{[2]} \mathbf{R}, \quad (3.3.7)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}, \quad (3.3.8)$$

mit den Matrizen, hier für ein Funktional vom Typ Hybrid,^{6,43,86}

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + G_{ia,jb}, \quad (3.3.9)$$

$$B_{ia,jb} = G_{ia,bj}, \quad (3.3.10)$$

$$G_{ia,jb} = 2(ia|jb) - c_x (ij|ab) + (ia|w_{xc}|jb). \quad (3.3.11)$$

Für $c_x = 0$ erhält man den Fall für ein lokales Dichtefunktional, für $c_x = 1$ TD-Hartree-Fock. $(ia|w_{xc}|jb)$ ist der sogenannte Austausch-Korrelations-Kern, der aus der zweiten Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie stammt. Hierzu soll die zweite Ableitung von E_{xc} kurz vorgestellt werden. Zu der Matrix $(\mathbf{E}^{\text{DFT}})^{[2]}$ tragen die folgenden Ableitungen der Austausch-Korrelations-Terme bei:⁴³

$$\begin{aligned} (E^{\text{DFT}})^{[2]}_{pq,rs} \leftarrow (E_{xc})^{[2]}_{pq,rs} &= \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \kappa_{pq}} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \kappa_{rs}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &+ \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}')}{\partial \kappa_{pq} \partial \kappa_{rs}} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Der erste Term in Gl. (3.3.12) beinhaltet dabei jenen Kern w_{xc} , der definiert ist als

$$\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} = w_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.3.13)$$

Die Auswertung von Gl. (3.3.12) ergibt⁴³

$$(E_{xc})_{ia,jb}^{[2]} = (ia|w_{xc}|jb) + \delta_{ij} \langle a|v_{xc}|b\rangle - \delta_{ab} \langle i|v_{xc}|j\rangle. \quad (3.3.14)$$

Die Beiträge $\langle a|v_{xc}|b\rangle$ und $\langle i|v_{xc}|j\rangle$ sind in Gl. (3.3.9) als Beiträge zu den Orbitalenergien enthalten, siehe Gl. (2.4.14). Explizite Ausdrücke zu der Ableitungen von Dichtefunktionalen können in Abschnitt A.1 gefunden werden.

In der Tamm-Dancoff-Näherung zu TDDFT (TDDFT-TDA, im Folgenden abgekürzt auch als TDA bezeichnet) wird Matrix \mathbf{B} vernachlässigt.²⁷ So erhält man ein vereinfachtes Eigenwertproblem,

$$\mathbf{A}\mathbf{R} = \omega\mathbf{R}. \quad (3.3.15)$$

Die CIS-Methode (Configuration Interaction Singles) erhält man ebenfalls als TDA-Näherung der TD-Hartree-Fock.⁶ Auch hier ist $c_x = 1$, da nur reiner Hartree-Fock-Austausch verwendet wird.

3.4 Lineare Antworttheorie für CC

Für CC sind die Parameter λ die Amplituden \mathbf{t} :

$$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}}(\mathbf{t}, \dot{\mathbf{t}}, \bar{\mathbf{t}}) = Q^{\text{CC}}(\mathbf{t}, \dot{\mathbf{t}}) + \bar{\mathbf{t}}e(\mathbf{t}, \dot{\mathbf{t}}) \quad (3.4.1)$$

Die entsprechende lineare Antwortfunktion für CC lautet⁴³

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A}; \hat{X}_j \rangle\rangle_{\omega_k} &= C^{\pm\omega} \hat{P} \left(\hat{A}(-\omega_k), \hat{X}_j(\omega_k) \right) \\ &\quad \left[\boldsymbol{\eta}^{\hat{A}} + \frac{1}{2} \mathbf{F}(-\omega_k) \mathbf{t}^{\hat{A}}(-\omega_k) \right] \mathbf{t}^{\hat{X}_j}(\omega_k), \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

$$(3.4.3)$$

Die linearen Antwort-Gleichungen aus der Stationaritätsbedingung für CC sind⁴³

$$\mathbf{t}^{\hat{X}_j}(\omega_k) = -(\mathbf{A}^{\text{CC}}(\omega_k))^{-1} \boldsymbol{\xi}^{\hat{X}_j}, \quad (3.4.4)$$

$$\bar{\mathbf{t}}^{\hat{X}_j}(\omega_k) = -(\mathbf{A}^{\text{CC}}(-\omega_k))^{-1} \left(\boldsymbol{\eta}^{\hat{X}_j} - \mathbf{F} \mathbf{t}^{\hat{X}_j}(\omega_k) \right), \quad (3.4.5)$$

$$\boldsymbol{\eta}^{\hat{X}_j} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{(2)}}{\partial \epsilon_{\hat{X}_j}(-\omega_k) \partial \mathbf{t}^{(1)}(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0}, \quad (3.4.6)$$

$$\boldsymbol{\xi}^{\hat{X}_j} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}^{(2)}}{\partial \epsilon_{\hat{X}_j}(-\omega_k) \partial \bar{\mathbf{t}}^{(1)}(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0}. \quad (3.4.7)$$

Die Matrix \mathbf{A}^{CC} ist die CC-Jacobi-Matrix aus Gl. (2.2.22). Ein Vergleich von Gl. (3.4.3) und Gl. (3.4.5) zeigt, dass die Polstellen der Antwortfunktion an den Eigenwerten dieser Matrix

besitzt.⁴³ Für CC ergeben sich demnach die Anregungsenergien aus der Diagonalisierung der Jacobi-Matrix,⁸¹

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}^{(2)}}{\partial \bar{t}_{\mu_i}^{(1)}(-\omega_k) \partial t_{\nu_j}^{(1)}(\omega_k)} = A_{\mu_i \nu_j}^{\text{CC}} - \omega_k \delta_{\mu_i \nu_j}. \quad (3.4.8)$$

Die Matrix \mathbf{A}^{CC} ist anders als die TDDFT-Hesse-Matrix in Gl. (3.3.6) nicht symmetrisch, weshalb hier zwischen linken ($\bar{\mathbf{E}}$) und rechten (\mathbf{E}) Anregungsvektoren unterschieden wird. Es sei darauf hingewiesen, dass sich diese Arbeit mit der hier gewählte Notation der Anregungsvektoren für CC-Methoden als E und \bar{E} an beispielsweise Referenz 48 orientiert. Die linken und rechten Eigenvektoren werden dabei so gewählt, dass sie biorthogonal zueinander sind,

$$\sum_{\mu_i} \bar{\mathbf{E}}_{\mu_i}^{f_1} \mathbf{E}_{\mu_i}^{f_2} = \delta_{f_1 f_2}. \quad (3.4.9)$$

Für den angeregten Zustand f ergibt sich so

$$\bar{\mathbf{E}}^f \mathbf{A}^{\text{CC}} \mathbf{E}^f = \omega^f. \quad (3.4.10)$$

Die linken und rechten Anregungsvektoren werden beide für die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände benötigt, jedoch sei angemerkt, dass die Berechnung eines Vektors für Anregungsenergien ausreicht.⁸¹ Hierzu kann man eines der beiden Eigenwertprobleme lösen:

$$\bar{\mathbf{E}}^f \mathbf{A}^{\text{CC}} = \omega^f \bar{\mathbf{E}}^f, \quad (3.4.11)$$

$$\mathbf{A}^{\text{CC}} \mathbf{E}^f = \omega^f \mathbf{E}^f. \quad (3.4.12)$$

Für CC2 können also die Anregungsenergien mit der Jacobi-Matrix aus Gl. (2.2.40) durch das Lösen des Eigenwertproblems^{11,12}

$$\mathbf{A}^{\text{CC2}} \mathbf{E}^f = \omega^f \mathbf{E}^f \quad (3.4.13)$$

gewonnen werden.

3.4.1 CIS(D_∞) und ADC(2)

Im Folgenden werden die zwei Methoden CIS(D_∞)⁸⁷ und ADC(2),⁸⁸ die zur Berechnung von Anregungsenergien verwendet werden können, vorgestellt. Die Methode CIS(D_∞) wird aus (Grundzustands)-MP2 in Kombination mit der CIS(D_∞)-Jacobimatrix erhalten,^{89,90}

$$\mathbf{A}^{\text{CIS}(D_\infty)} = \begin{pmatrix} \langle \mu_1 | [\hat{\mathcal{H}} + [\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}_2], \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_1 | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle \\ \langle \mu_2 | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\tau}_{\mu_1}] | \text{HF} \rangle & \langle \mu_2 | [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\tau}_{\mu_2}] | \text{HF} \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.4.14)$$

Die ADC(2)-Methode (Second-Order Algebraic Diagrammatic Construction) erhält man durch Symmetrisieren der CIS(D_∞)-Jacobimatrix nach^{89,91}

$$\mathbf{A}^{\text{ADC}(2)} = \frac{1}{2} (\mathbf{A}^{\text{CIS}(D_\infty)} + (\mathbf{A}^{\text{CIS}(D_\infty)})^\dagger). \quad (3.4.15)$$

Vergleicht man Gl. (2.2.40) mit Gl. (3.4.14), so stellt man fest, dass die CIS(D_∞)-Methode der CC2-Methode ähnlich ist. Der Unterschied besteht darin, dass die MP2- anstelle der CC2-Amplituden und -Lagrange-Multiplikatoren verwendet werden. Bei einer gegebenen Implementierung von CC2 sind also sowohl CIS(D_∞) als auch ADC(2) leicht zugänglich.

4. Frozen-Density Embedding

4.1 Subsystem-Ansätze

Viele chemische Problemstellungen beinhalten ein interessantes chemisches System in einer chemischen Umgebung. Beispiele hierfür sind das aktive Zentrum eines Enzyms eingebettet in ein größeres Protein oder ein Molekül, welches in Lösung vorliegt. Zur akkuraten quantenchemischen Beschreibung solch eines Systems ist auch eine Beschreibung der Umgebung notwendig. Konventionelle Methoden, besonders wenn ein Wellenfunktionsansatz wie das Coupled Cluster-Verfahren gewählt wird, stoßen hierbei schnell an ihre Grenzen. Eine Möglichkeit die ungünstige Skalierung mit der Systemgröße zu umgehen sind sogenannte Subsystem-Ansätze. Ein wichtiger Vertreter ist die QM/MM-Methode von Levitt und Warshel, die gemeinsam mit Karplus 2013 für die Entwicklung solcher Methoden mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.⁹² Hierbei wird das Supersystem in zwei Subsysteme aufgeteilt.^{17,93} Ein kleiner Teil wird quantenmechanisch möglichst akkurat beschrieben (QM). In diesem Ziel-Subsystem ist der chemisch relevante Vorgang lokalisiert, sei es beispielsweise eine chemische Reaktion oder eine physikalische Eigenschaft. Der Rest des Systems wird durch eine klassische Kraftfeldrechnung beschrieben, diesen Ansatz nennt man Molekülmechanik (MM). Solch eine Kraftfeldrechnung ist sehr schnell, enthält jedoch alle quantenmechanischen Effekte nur parametrisch.

Die Wechselwirkung der Umgebung mit dem Zielsystem ist in der Regel wenig kovalent, sondern vor allem elektrostatisch. Außerdem ist die Wechselwirkungsenergie klein im Vergleich zur Gesamtenergie. Somit können einfache, elektrostatische Modelle der Umgebung eine gute Näherung darstellen. Bei dem sogenannten electrostatic embedding wird die Interaktion beider Systeme nur durch elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben,^{17,94}

$$E^{\text{QM/MM}} = E^{\text{QM}} + E^{\text{MM}} + E_{\text{int}}^{\text{QM/MM}}. \quad (4.1.1)$$

Über den Wechselwirkungsterm $E_{\text{int}}^{\text{QM/MM}}$ kann beispielsweise die QM-Region polarisiert werden.

Die Beschreibung der Umgebung kann auch auf quantenmechanischer Ebene in einem QM/QM-Ansatz erfolgen. Ein Vertreter ist die Methode von Boese und Sauer zu nennen, bei der das aktive System mit einer Post-Hartree-Fock-Methode und die Umgebung mit DFT beschrieben werden.⁹⁵ Ein Ansatz, der sich sowohl für QM/MM als auch für QM/QM-Embedding eignet, ist die sogenannte ONIOM-Methode, wobei das Akronym ONIOM für *our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics* steht.^{96,97}

4.2 Frozen-Density Embedding

Ein weiterer QM:QM-Ansatz geht auf Wesolowski und Warshel zurück.¹⁹ Bei dem sogenannten Frozen-Density Embedding (FDE) ist ein Ziel-Subsystem, im Folgenden auch als Subsystem I

bezeichnet, in einer eingefrorenen (meist molekularen) Umgebung, also Subsystem II, eingebettet. Die Umgebung selbst kann wiederum aus beliebig vielen Subsystemen zusammengesetzt werden. Die Elektronendichte der Umgebung wird zunächst mit einer beliebigen Elektronenstruktur-Methode erzeugt.⁹⁸ Anschließend kann die Elektronendichte des Ziel-Subsystems ermittelt werden, wobei diese bezüglich der Umgebung polarisiert ist. Die Wechselwirkung der Subsysteme untereinander wird ebenfalls quantenmechanisch, genauer mit der DFT, behandelt. Bei Bedarf kann die Umgebung ebenfalls bezüglich des Ziel-Subsystems durch sogenannte Freeze-and-Thaw-Iterationen polarisiert werden, die in Abschnitt 4.2.3 besprochen werden. Prinzipiell können beliebige Elektronenstruktur-Methoden so miteinander kombiniert werden, wobei die einzige Voraussetzung ist, dass die jeweilige Methode eine Elektronendichte liefert.^{20,21}

Wenn die Methode X für die Beschreibung des Ziel-Subsystems und Y für die Umgebung verwendet wurde, so kann dies durch die Notation X-in-Y ausgedrückt werden.⁹⁹ Bei MP2-in-PBE wird beispielsweise das aktive Subsystem mit MP2 und die Umgebung mit PBE behandelt.

Eine dem FDE verwandte Methode ist das sogenannte Subsystem-DFT (sDFT). Hierbei wird das System in gleichwertige Subsysteme zerlegt, die jeweils mit KS-DFT behandelt werden. Es gibt also anders als bei FDE keine eingefrorenen Dichten, das gesamte System wird relaxiert. Die Wechselwirkung wird auch hier auf orbitalfreier DFT-Ebene beschrieben. Durch Freeze-and-Thaw-Iterationen ist es möglich die Elektronendichte der Umgebung auch in dem FDE-Ansatz zu relaxieren, weshalb relaxiertes DFT-in-DFT-FDE und sDFT als äquivalent betrachtet werden können.⁹⁸

Im FDE-Ansatz wird die Elektronendichte des gesamten Systems ρ_{tot} in N_{sub} Subsystem-Elektronendichten aufgeteilt.

$$\rho_{\text{tot}} = \sum_i^{N_{\text{sub}}} \rho_i \quad (4.2.1)$$

Zwecks einer kompakten und nicht unnötig komplizierten Darstellung soll für weitere Überlegungen von zwei Subsystemen I und II ausgegangen werden.

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich aus den Subsystem-Energien sowie der Wechselwirkungsenergie zusammen,^{19,43,99}

$$E_{\text{tot}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = E_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}] + E_{\text{II}}[\rho_{\text{II}}] + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (4.2.2)$$

Das Bifunktional der Wechselwirkungsenergie lautet nach der DFT:⁹⁹

$$E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} + E_{\text{ne}}^{\text{I,II}} + E_{\text{ne}}^{\text{II,I}} + E_{\text{ee}}^{\text{I,II}} + E_{\text{xc}}^{\text{I,II}} + T_{\text{s}}^{\text{I,II}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}], \quad (4.2.3)$$

wobei Gl. (4.2.3) prinzipiell Gl. (2.4.8) speziell für die Wechselwirkung zwischen zwei Subsystemen darstellt.

Die Wechselwirkungsenergie enthält die Kern-Kern-Abstoßungsenergie,

$$E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} = \sum_{A^{\text{I}}} \sum_{B^{\text{II}}} \frac{Z_{A^{\text{I}}} Z_{B^{\text{II}}}}{R_{A^{\text{I}}B^{\text{II}}}}, \quad (4.2.4)$$

sowie die Kern-Elektron-Abstoßung der jeweiligen Subsysteme, also die Wirkung der externen Kernpotentiale auf die Elektronendichte des jeweils anderen Subsystems,

$$E_{\text{ne}}^{\text{i,j}} = \int \rho_{\text{i}}(\mathbf{r}) v_{\text{j}}^{\text{nn}}(\mathbf{r}) \text{d}\mathbf{r} = \int \sum_{A^{\text{j}}} \frac{\rho_{\text{i}}(\mathbf{r}) Z_{A^{\text{j}}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A^{\text{j}}}|} \text{d}\mathbf{r}, \quad (4.2.5)$$

als auch die Wirkung der beiden Elektronendichten aufeinander,

$$E_{\text{ee}}^{\text{I,II}} = \int \int \frac{\rho_{\text{I}}(\mathbf{r})\rho_{\text{II}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' . \quad (4.2.6)$$

Der Austausch-Korrelations-Beitrag und die kinetische Energie sind nicht-additiv.¹⁹ Der durch ein genähertes Dichtefunktional beschriebene Austausch-Korrelations-Beitrag wird berechnet, indem die Differenz zwischen E_{xc} für die gesamte Elektronendichte und E_{xc} für die jeweiligen Subsystem-Dichten gebildet wird,

$$E_{\text{xc}}^{\text{nadd}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = E_{\text{xc}}[\rho_{\text{I}} + \rho_{\text{II}}] - E_{\text{xc}}[\rho_{\text{I}}] - E_{\text{xc}}[\rho_{\text{II}}] . \quad (4.2.7)$$

Gleiches gilt für die nicht-additive kinetische Energie,

$$T_{\text{s}}^{\text{nadd}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = T_{\text{s}}[\rho_{\text{I}} + \rho_{\text{II}}] - T_{\text{s}}[\rho_{\text{I}}] - T_{\text{s}}[\rho_{\text{II}}] . \quad (4.2.8)$$

4.2.1 Die genäherte nicht-additive kinetische Energie

Der Beitrag der nicht-additiven kinetischen Energie verschwindet für den Fall, dass die Sets der Orbitale der beiden Subsysteme orthogonal zueinander sind.^{100,101} In diesem Fall lautet die nun additive kinetische Energie des gesamten Systems

$$T_{\text{s}}[\rho_{\text{I}} + \rho_{\text{II}}] = T_{\text{s}}[\rho_{\text{I}}] + T_{\text{s}}[\rho_{\text{II}}] . \quad (4.2.9)$$

Während es Ansätze gibt, bei denen auch Orthogonalität zwischen Orbitalen unterschiedlicher Systeme sichergestellt wird,^{100,102,103} ist dies mit erhöhtem Rechenaufwand verbunden.

Im Folgenden soll deshalb davon ausgegangen werden, dass die Sets von Orbitalen unterschiedlicher Subsysteme nicht orthogonal zueinander sind. Tatsächlich soll sogar keinerlei Orbitalinformation zwischen den Subsystemen ausgetauscht werden. Die nicht-additive kinetische Energie wird folglich durch ein genähertes Dichtefunktional beschrieben. Solche Funktionale wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 besprochen. Wie dort bereits vermerkt, eignen sich die bis jetzt entwickelten genäherten Funktionale für die kinetische Energie nicht zur Beschreibung einer starken Überlappung und kovalenter Effekte zwischen den Subsystemen.⁷⁶ Bei geringer Überlappung der Dichten stellen diese aber eine akzeptable Näherung dar. Somit können diese zur Beschreibung zwischenmolekularer Wechselwirkungen verwendet werden.^{74,75,98} Grund hierfür ist, dass der Beitrag von $T_{\text{s}}^{\text{nadd}}$ und damit auch der Fehler in der kinetischen Energie größer mit der Überlappung der Subsystemdichten wird. Die Verwendung des hier vorgestellten Ansatzes für FDE ist also nur sinnvoll, wenn die Elektronendichten der Subsysteme nicht zu stark überlappen.^{98,104,105} Die Konsequenz dessen ist, dass bei der Zerlegung des Systems in Subsysteme kovalente Bindungsbrüche vermieden werden müssen.

In diesem Kontext sei das sogenannte 3-FDE von Jacob *et al.* erwähnt,¹⁰⁶ welches zur Behandlung von Bindungsbrüchen bei der Modellierung von Proteinen mit FDE entwickelt wurde. Hierbei werden Bindungsbrüche zwischen zwei Subsystemen über sogenannte capping groups behandelt. Für eine detaillierte Darstellung der Methodik sei auf Referenz 106 und 107 verwiesen.

Im weiteren Verlauf sollen die einzelnen Subsysteme also keine molekularen Fragmente sondern nur vollständige Moleküle enthalten, also bei der Aufteilung des Systems in Subsysteme keine

Bindungsbrüche erfolgen. Da sowohl der Austausch-Korrelations-Term als auch die kinetische Energie genähert durch ein Funktional beschrieben werden, können beide Terme im Folgenden durch einen einzigen Term $E_{\text{xck}}^{\text{nadd}}$ ausgedrückt werden,

$$E_{\text{xck}}^{\text{nadd}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = E_{\text{xc}}^{\text{nadd}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] + T_{\text{s}}^{\text{nadd}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (4.2.10)$$

4.2.2 Das FDE-Potential

Das FDE-Potential für Subsystem I in der Umgebung II ist definiert als die Ableitung der Wechselwirkungsenergie in Gl. (4.2.3) nach der Dichte ρ_{I} .^{19,99} Es soll dabei der additive Coulomb-Term und der nicht-additive Term unterschieden werden.⁹

$$v^{\text{I,FDE}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{int}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} = v^{\text{I,FDE:coul}}(\mathbf{r}) + v^{\text{I,FDE:xck}}(\mathbf{r}), \quad (4.2.11)$$

$$v^{\text{I,FDE:coul}}(\mathbf{r}) = v_{\text{nn}}^{\text{II}} + \int \frac{\rho_{\text{II}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.2.12)$$

$$v^{\text{I,FDE:xck}}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}+\rho_{\text{II}}} - \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} + \left. \frac{\delta T_{\text{s}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}+\rho_{\text{II}}} - \left. \frac{\delta T_{\text{s}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}}. \quad (4.2.13)$$

Die Fock-Matrix von Subsystem I ist im Fall von FDE nur diagonal durch Addition des FDE-Potentials,⁹

$$F_{pq} + v_{pq}^{\text{I,FDE}} = \delta_{pq} \epsilon_p. \quad (4.2.14)$$

Da keine Orbitalinformationen zwischen den Subsystemen ausgetauscht werden sollen, beziehen sich auch alle verwendeten Orbitalindizes wie p oder q stets nur auf das aktive Subsystem. Nach Gl. (4.2.14) ist also das FDE-Potential eines Subsystems in seinen Orbitalenergien enthalten.

4.2.3 Freeze-and-Thaw-Iterationen

Im folgenden Abschnitt wird ein Verfahren von Wesolowski *et al.* zur Verbesserung der Umgebungsdichte ρ_{II} durch Polarisation bezüglich des Ziel-Subsystems I durch sogenannte Freeze-and-Thaw-Iterationen vorgestellt.¹⁰⁴ Hierbei werden die Rollen der einzelnen Subsysteme getauscht und die verschiedenen Dichten im Wechsel verbessert.⁹⁸ Die Elektronendichte eines der beiden Subsysteme ist hier zunächst eingefroren (freeze) und wird nicht verändert. Die Dichte des zweiten, hier aktiven Subsystems wird bezüglich dieser eingefrorenen Dichte relaxiert. Anschließend werden die Rollen der beiden Subsysteme getauscht. Die zuvor eingefrorene Elektronendichte wird sprichwörtlich aufgetaut (thaw), während die zuvor aktive Dichte eingefroren wird. Die einzelnen Schritte, die dazu notwendig sind, sollen nun kurz skizziert werden.^{104,108}

Zuerst wird die Umgebungsdichte ρ_{II} mit der gewünschten quantenchemischen Methode ohne jegliche Umgebungseffekte berechnet. Anschließend wird die Dichte des aktiven Subsystems ρ_{I} beispielsweise auf Coupled Cluster- oder DFT-Niveau bestimmt. Die auftretenden SCF- oder Coupled Cluster-Iterationen werden in diesem Zusammenhang Mikroiterationen genannt. Die beiden Dichten ρ_{I} und ρ_{II} stehen nun zur Verfügung. Im nächsten Schritt kann das FDE-Potential nach Gl. (4.2.12) berechnet werden. Hierauf wird die Dichte ρ_{I} , jetzt in Anwesenheit des FDE-Potentials und damit der Umgebungsdichte ρ_{II} , erneut durch Mikroiterationen der entsprechenden Methode bis zur Konvergenz relaxiert. Jeder derartige Schritt wird als Makroiteration bezeichnet.

Soll auch ρ_{II} bezüglich ρ_I polarisiert werden, so wird nun die Umgebung aufgetaut. Die Umgebung kann aus vielen einzelnen Subsystemen bestehen. Die entsprechenden Subsysteme werden dann nacheinander aufgetaut, relaxiert und wieder eingefroren. Eines dieser Subsysteme II_i ist in der Umgebung $II'_i = II + I - II_i$ eingebettet. Das entsprechende Subsystem i nimmt also die Rolle des aktiven Subsystems ein und wird mit Mikro- und Makroiterationen bezüglich der Umgebung $\rho_{II'_i}$ polarisiert. Im letzten Schritt der Iteration wird das aktive Ziel-Subsystem gegenüber der neuen Umgebungsdichte ρ_{II} relaxiert. Der Ablauf ist in Abbildung 4.1 graphisch dargestellt. Jeder Zyklus, in dem die Umgebungsdichte und anschließend die Dichte des aktiven Systems relaxiert werden, wird Freeze-and-Thaw-Iteration genannt. Freeze-and-Thaw-Iterationen konvergieren in der Regel sehr schnell. In der Praxis, beispielsweise in den Anwendungsfällen in dieser Arbeit, wird deshalb eine vom Benutzer festgelegte Anzahl von Zyklen durchgeführt. Die Anzahl n an Iterationen, bei denen die Umgebungsdichte relaxiert wurde, wird hier mit FT[n] bezeichnet. FT[0] bedeutet beispielsweise, dass die Umgebungsdichte nicht bezüglich des aktiven Subsystems polarisiert wurde. FT[1] bedeutet folglich, dass die Umgebungsdichte einmal relaxiert wurde. Die Berechnung von Eigenschaften des Ziel-Subsystems, zu denen auch die Kerngradienten zählen, erfolgt im Anschluss an die Freeze-and-Thaw-Prozedur.

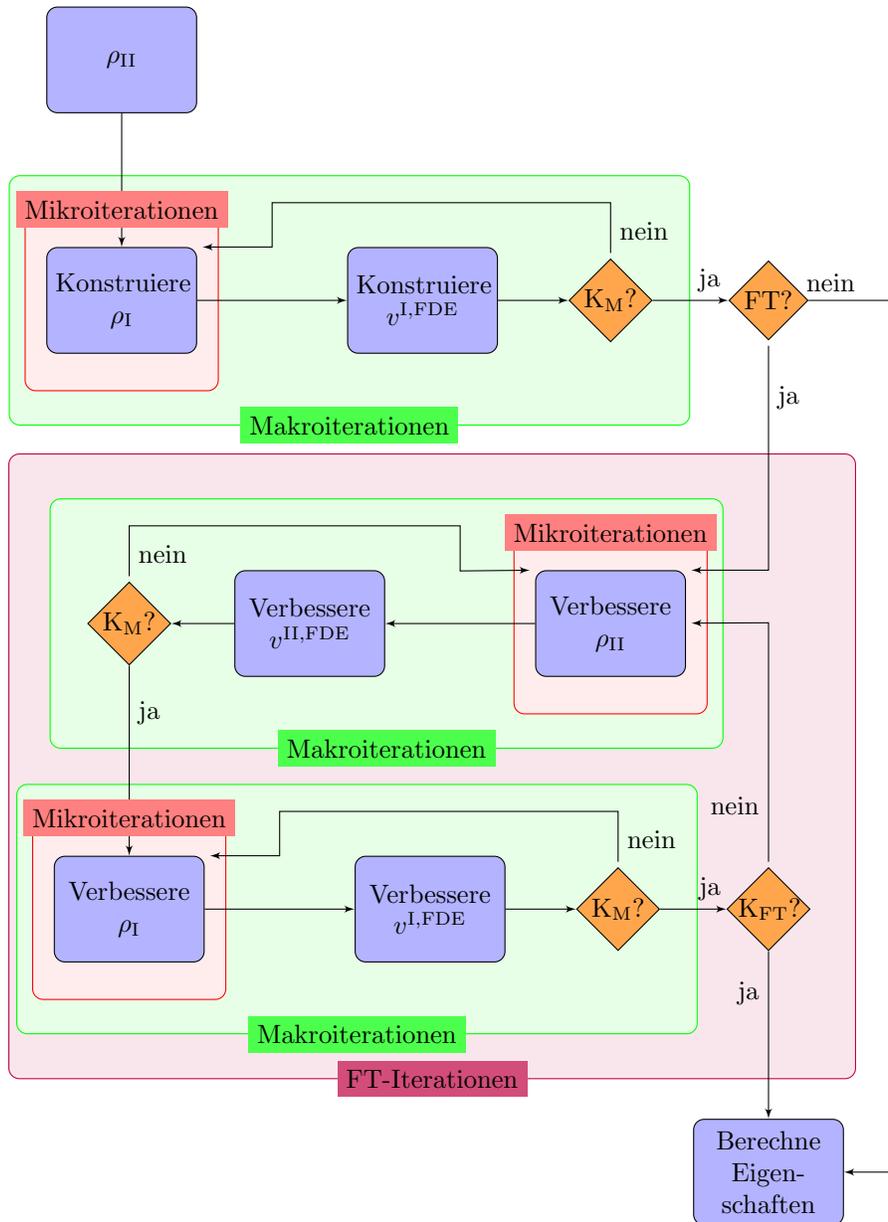


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Ablaufs einer FDE-Rechnung mit Freeze-and-Thaw-(FT)-Iterationen. In der Entscheidung FT? wird kontrolliert, ob FT-Iterationen durchgeführt werden. $K_M?$ bezeichnet die Abfrage, ob die Konvergenzkriterien für die Makroiterationen erreicht wurden. Mit $K_{FT}?$ wird die Konvergenz der FT-Iterationen erfragt. Eine entsprechende Abfrage der Konvergenz der Mikroiterationen findet ebenfalls statt, der Übersicht wegen wurde jedoch auf eine graphische Darstellung verzichtet.

4.3 Die Lagrangefunktion für entkoppeltes FDE (FDEu)

Die FDE-Lagrangefunktion besteht aus den Beiträgen der einzelnen Subsysteme und der Wechselwirkungsenergie,⁴³

$$\mathcal{L}^{\text{FDE}} = \sum_i^{N_{\text{sub}}} \mathcal{L}_i + E_{\text{int}}. \quad (4.3.1)$$

Für zwei Subsysteme erhält man also die Lagrangefunktion

$$\mathcal{L}^{\text{FDE}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = \mathcal{L}_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}] + \mathcal{L}_{\text{II}}[\rho_{\text{II}}] + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (4.3.2)$$

ρ_{II} hängt über die Freeze-and-Thaw-Iterationen und den Wechselwirkungsterm implizit von ρ_{I} ab. Darum wirkt sich jede Änderung von ρ_{I} auch auf \mathcal{L}_{II} aus. Im Folgenden soll die Antwort der Umgebung auf eine Störung vernachlässigt werden, um die Ableitung der Funktion \mathcal{L}_{II} , also die Antwort des Subsystems II, nicht ausrechnen zu müssen. Dieser Ansatz nennt sich entkoppeltes FDE (FDEu).^{31,109} Die Antwort auf eine Störung ist nun vollkommen auf Subsystem I lokalisiert.

Die FDEu-Näherung ist gerechtfertigt, wenn die Auswirkung einer Änderung von ρ_{I} durch eine Störung auf ρ_{II} sehr klein ist und somit vernachlässigt werden kann.^{31,109} Die Umgebungsdichte ρ_{II} wird im entkoppelten FDE für die Berechnung von Eigenschaften des Ziel-Subsystems als exogene Input-Variable behandelt.

Da die Polarisation der Dichte ρ_{II} bei Änderung von ρ_{I} die Gesamtenergie verändert, diese Änderung jedoch hier vernachlässigt wird, stimmen analytisch in der FDEu-Näherung berechnete Eigenschaften wie das Dipolmoment oder Kerngradienten nicht mehr mit ihren numerischen Gegenstücken überein.^{9,90,108}

Dies ist nicht der Fall, wenn keine Freeze-Thaw-Zyklen zur Polarisation der Umgebung durchgeführt werden (FT[0]). In diesem Fall ist die Dichte ρ_{II} vollkommen unabhängig von der Dichte ρ_{I} und somit auch unabhängig von Änderungen dieser Dichte.

In der FDEu-Näherung wird \mathcal{L}_{II} folglich als Konstante behandelt und somit sind alle Ableitungen des Terms null. Somit soll die FDEu-Lagrangefunktion definiert werden als¹⁰⁸

$$\mathcal{L}^{\text{FDEu}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}] = \mathcal{L}_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}] + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (4.3.3)$$

Die FDEu-Näherung ermöglicht es, dass auch für Antworteigenschaften keine Orbitalinformationen zwischen den Subsystemen ausgetauscht werden müssen. Eine weitere Konsequenz ist, dass die Lagrangefunktion unabhängig von der Methode ist, mit der die Elektronendichte der anderen Subsysteme erhalten wurde. Die Implementierung von Anregungsenergien und Eigenschaften ist also nicht spezifisch für eine Kombination an Methoden für Umgebung und Ziel-Subsystem, sondern hängt lediglich von der gewünschten Methode zur Beschreibung des aktiven Systems ab.

Ursprünglich wurde FDEu von Wesołowski zur Berechnung von Anregungsenergien entwickelt.³¹ Auf dies soll im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden. Es sei noch angemerkt, dass FDEu auch unter dem Namen *neglect of dynamic response of the environment* (NDRE) bekannt ist.¹¹⁰

4.3.1 Anregungsenergien in TDA–in–DFT mit FDEu

Um Anregungsenergien für TDA–in–DFT zu erhalten, wird zu der Orbitalrotations-Hesse-Matrix \mathbf{A} die zweite Ableitung der Wechselwirkungsenergie addiert. Diese lautet mit den Subsystemen i und j analog zu Gl. (3.3.12) und (3.3.14):^{43,109}

$$\begin{aligned} (E_{\text{int}}^{[2]})_{p^i q^i, r^j s^j} &= \int \int \frac{\partial^2 E_{\text{int}}}{\partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}')} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \kappa_{p^i q^i}} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \kappa_{r^j s^j}} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &+ \int \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \rho(\mathbf{r}')} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r}')}{\partial \kappa_{p^i q^i} \partial \kappa_{r^j s^j}} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

$$= (i^i a^i | w_{\text{emb}}^{\text{ij}} | j^j b^j) + \delta_{i^i j^j} \langle a^i | v^{i, \text{FDE}} | b^j \rangle - \delta_{a^i b^j} \langle i^i | v^{i, \text{FDE}} | j^j \rangle. \quad (4.3.5)$$

Hierbei stehen die hochgestellten i und j für das entsprechende Subsystem. Der FDE-Kern beinhaltet die zweite Ableitung der Austausch-Korrelations- und kinetischen Energie sowie einen Inter-Subsystem-Coulomb-Beitrag,⁴³

$$\begin{aligned} w_{\text{emb}}^{\text{ij}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= w_{\text{emb:xck}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \delta_{ij} \left(\left. \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_i} + \left. \frac{\partial T_s}{\partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_i} \right) \\ &+ (1 - \delta_{ij}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (4.3.6)$$

Hierbei sei^{9,43}

$$w_{\text{emb:xck}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_I+\rho_{II}} + \left. \frac{\delta^2 T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_I+\rho_{II}}, \quad (4.3.7)$$

$$w_{i, \text{emb:xck}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = w_{\text{emb:xck}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \left[\left. \frac{\delta^2 T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_i} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_i} \right]. \quad (4.3.8)$$

Somit erhält man für den FDE-Fall

$$A_{i^i a^i, j^j b^j}^{\text{FDE,ij}} = \delta_{ij} \delta_{i^i j^j} \delta_{a^i b^j} (\epsilon_a^i - \epsilon_i^i) + G_{i^i a^i, j^j b^j}^{\text{FDE,ij}}, \quad (4.3.9)$$

$$G_{i^i a^i, j^j b^j}^{\text{FDE,ij}} = \delta_{ij} G_{i^i a^i, j^j b^j} + 2(i^i a^i | w_{\text{emb}}^{\text{ij}} | j^j b^j), \quad (4.3.10)$$

wobei das FDE-Potential in den Orbitalenergien enthalten ist. Für den entkoppelten Fall werden die Blöcke der Matrix \mathbf{A} , die Orbitalbeiträge aus der Umgebung enthalten, vernachlässigt. Das heißt, dass die Kopplung der Subsysteme $\mathbf{A}^{\text{FDE,I,II}}$ und $\mathbf{A}^{\text{FDE,II,I}}$ nicht evaluiert werden muss. Die Jacobi-Matrix der Umgebung $\mathbf{A}^{\text{FDE,II,II}}$ soll an dieser Stelle nicht weiter beachtet werden. Mit dieser können beispielsweise die elektronischen Anregungen, die vollkommen auf der Umgebung lokalisiert sind, berechnet werden. Dies ist jedoch mit FDEu optional.

Für $\mathbf{A}^{\text{FDE,I,I}}$ besteht der FDE-Kern-Beitrag aus dem in Gl. (4.3.8) definierten $w_{i, \text{emb:xck}}$. Somit lautet die Matrix \mathbf{A} für den FDEu-Fall

$$A_{i a, j b}^{\text{FDEu}} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_a - \epsilon_i) + G_{i a, j b}^{\text{FDEu}}, \quad (4.3.11)$$

$$G_{i a, j b}^{\text{FDEu}} = G_{i a, j b} + 2(i a | w_{i, \text{emb:xck}} | j b). \quad (4.3.12)$$

An dieser Stelle sollen noch kurz zwei Vorteile der FDEu-Näherung für Anregungsenergien angesprochen werden.^{9,109} Erstens ermöglicht die Reduktion der Dimension der Matrix \mathbf{A} eine effiziente

Berechnung der Anregungsenergien und -vektoren nach Gl. (3.3.15) und zweitens sind nun alle berechneten elektronischen Anregungen auf dem Ziel-Subsystem I lokalisiert.

Es gibt in der entkoppelten Näherung folglich keine Charge-Transfer-Anregungen zwischen den Subsystemen. So sind beispielsweise für ein Chromophor in einem Lösungsmittel die elektronischen Anregungen, an denen die Lösungsmittel-Moleküle beteiligt sind, von nur untergeordnetem Interesse. Für ein großes System ist so für den FDEu-Fall die Anzahl der anzufordernden Anregungen in der Regel kleiner und die Interpretation der berechneten Anregungen einfacher.¹⁰⁵ Die FDEu-Näherung für Anregungsenergien bietet sich also dann (und nur dann) an, wenn die auf dem Ziel-Subsystem lokalisierten Anregungen untersucht werden sollen.

In Abschnitt 8.2 wird mit dem Benzotrinitril-Dimer ein System vorgestellt, bei dem der Vorteil der FDEu-Näherung im Speziellen für die Optimierung angeregter Zustände deutlich wird. Während für Supermolekül-Rechnungen mehrere angeregte Zustände energetisch dicht beieinander liegen und im Laufe der Optimierung die Reihenfolge tauschen, fallen für FDEu-Rechnungen alle Charge-Transfer- und Umgebungs-Subsystem-Anregungen weg. Die Zuweisung des Ziel-Zustands ist dort im FDEu-Fall erheblich erleichtert.

Soll die Kopplung zwischen zwei oder mehreren Subsystemen berücksichtigt werden, so spricht man von gekoppeltem FDE (FDEC),^{109,111,112} welches hier jedoch nicht weiter behandelt werden soll.

4.3.2 Amplituden und Anregungsenergien mit CC FDEu

Zunächst soll der nicht orbitalrelaxierte Fall von Grundzustands-Embedding betrachtet werden, wobei das aktive System mit einer beliebigen Coupled Cluster-Methode und die Umgebung mit einer beliebigen Elektronenstruktur-Methode behandelt wird. Zur Definition von \mathcal{L}^{CC} siehe Gl. (2.2.15). Die unrelaxierte CC-FDE-Lagrangefunktion lautet^{43,108,113}

$$\mathcal{L}^{\text{FDE,CC}} = \mathcal{L}_I^{\text{CC}}[\rho_I^{\text{CC}}] + E_{\text{int}}[\rho_I^{\text{CC}}, \rho_{\text{II}}] + \mathcal{L}_{\text{II}}[\rho_{\text{II}}]. \quad (4.3.13)$$

Zur Berechnung der Amplituden \mathbf{t} für Subsystem I muss wie in Gl. (2.2.17) die Ableitung nach $\bar{\mathbf{t}}$ gebildet und gleich null gesetzt werden,

$$0 = \frac{\partial \mathcal{L}^{\text{FDE,CC}}}{\partial \bar{t}_\mu} = \Omega_\mu + \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_\mu} + \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{II}}}{\partial \bar{t}_\mu}. \quad (4.3.14)$$

In Gl. (4.3.14) ist der Term $\frac{\partial \mathcal{L}_{\text{II}}}{\partial \bar{t}_\mu}$, also die Ableitung der Lagrangefunktion der Umgebung nach den Amplituden des aktiven Subsystems, vorhanden. Die Elektronendichte von Subsystem II hängt durch die Freeze-and-Thaw-Iterationen von der Dichte und damit den Orbitalen und Amplituden des Systems I ab. Um die Ableitung zu bilden, müssten folglich Orbitalinformationen zwischen den Subsystemen ausgetauscht werden und die Inter-Subsystem-Wechselwirkung nicht mehr alleine über die Elektronendichte erfolgen. Ansonsten bietet sich hier ebenfalls entkoppeltes FDE an. Dies führt zu einer vereinfachten Lagrangefunktion durch die Vernachlässigung der Antwort der Umgebung, d.h. der Ableitung von \mathcal{L}_{II} ,

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{FDEu,CC:unrelaxiert}}}{\partial \bar{t}_\mu} = \Omega_\mu + \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_\mu}. \quad (4.3.15)$$

Die FDEu-Näherung in Gl. (4.3.15) gewährleistet eine effiziente Berechnung der Amplituden, da beispielsweise weitere Coupled Cluster-Iterationen über die Umgebungs-Subsysteme nicht notwendig sind. Die Ableitung $\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_\mu}$ lautet mit der CC-Dichtematrix \mathbf{D}^{CC} aus Gl. (2.2.25)^{43,113}

$$\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_\mu} = \int \frac{\partial E_{\text{int}}[\rho_1^{\text{CC}}(\mathbf{r}', \bar{t}_\mu)]}{\partial \rho_1^{\text{CC}}(\mathbf{r}', \bar{t}_\mu)} \frac{\partial \rho_1^{\text{CC}}(\mathbf{r}', \bar{t}_\mu)}{\partial \bar{t}_\mu} d\mathbf{r}' \quad (4.3.16)$$

$$= \sum_{pq} \langle p | v^{\text{I,emb}} | q \rangle \langle \mu | \exp(-T) \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle, \quad (4.3.17)$$

$$\langle \mu | \exp(-T) \hat{E}_{pq} | \text{CC} \rangle = \frac{\partial D_{pq}^{\text{CC}}}{\partial \bar{t}_\mu}. \quad (4.3.18)$$

Die Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}^0$ erfolgt analog zu Gl. (2.2.19) in der FDEu-Näherung,^{23,43,113}

$$-\eta_{\mu_i} = \sum_j \sum_{\nu_j} \bar{t}_{\nu_j}^0 A_{\mu_i \nu_j}^{\text{CC}} + \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial t_{\mu_i}}. \quad (4.3.19)$$

Die Ableitung der Wechselwirkungsenergie nach den Amplituden lautet⁴³

$$\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial t_{\mu_i}} = \sum_{pq} \langle p | v^{\text{I,emb}} | q \rangle \langle \Lambda | [\hat{E}_{pq}, \hat{\tau}_\mu] | \text{CC} \rangle, \quad (4.3.20)$$

$$\langle \Lambda | [\hat{E}_{pq}, \hat{\tau}_\mu] | \text{CC} \rangle = \frac{\partial D_{pq}^{\text{CC}}}{\partial t_{\mu_i}}. \quad (4.3.21)$$

Die FDEu-CC-Jacobimatrix, die zur Bestimmung der Anregungsenergien notwendig ist, besteht aus der Ableitung der Lagrangefunktion nach den Amplituden und den Multiplikatoren, siehe Gl. (2.2.22). Für den FDE-Fall wird nun zusätzlich die entsprechende Ableitung der Wechselwirkungsenergie addiert,⁴³

$$A_{\mu_i \nu_j}^{\text{CC,FDEu}} = A_{\mu_i \nu_j}^{\text{CC}} + \frac{\partial^2 E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_{\mu_i}^0 \partial t_{\nu_j}}. \quad (4.3.22)$$

Die zweite Ableitung der Wechselwirkungsenergie lautet mit der CC-Dichtematrix \mathbf{D}^{CC} :⁴³

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{\text{int}}}{\partial \bar{t}_{\mu_i}^0 \partial t_{\nu_j}} &= \sum_{pqrs} \frac{\partial D_{pq}^{\text{CC}}}{\partial t_{\mu_i}} \frac{\partial D_{rs}^{\text{CC}}}{\partial \bar{t}_{\nu_j}^0} (pq | w_{\text{I,emb;xck}} | rs) \\ &+ \sum_{pq} \frac{\partial^2 D_{pq}^{\text{CC}}}{\partial t_{\mu_i} \partial \bar{t}_{\nu_j}^0} \langle p | v^{\text{I,emb}} | q \rangle, \end{aligned} \quad (4.3.23)$$

$$\frac{\partial^2 D_{pq}^{\text{CC}}}{\partial t_{\mu_i} \partial \bar{t}_{\nu_j}^0} = \langle \nu_j | \exp(-T) [\hat{E}_{pq}, \hat{\tau}_\mu] | \text{CC} \rangle. \quad (4.3.24)$$

5. Analytische Kerngradienten für Frozen-Density Embedding

Im folgenden Abschnitt wird das Vorgehen zur Berechnung von Kerngradienten mit Hartree-Fock, DFT, RICC2 im Grundzustand sowie TDA und RICC2 für angeregte Zustände vorgestellt. Dem vorangestellt wird die Vorstellung der Vorgehensweise zur Ermittlung der Orbitalrotationsparameter $\bar{\kappa}$ über die Z-Vektor-Methode von Schäfer und Handy.¹¹⁴ Die Ableitung der RICC2-Lagrangefunktion nach den Kernkoordinaten wurde von Hättig für den Grundzustand in Referenz 115 und von Köhn und Hättig für angeregte Zustände in Referenz 48 vorgestellt. Außerdem seien Arbeiten von Weigend und Häser zu RIMP2-Gradienten, siehe Referenz 49, von Haase und Ahlrichs zu MP2-Gradienten, siehe Referenz 116 und von Furche und Ahlrichs zu TDDFT-Gradienten, siehe Referenz 86, erwähnt.

Zusätzlich beinhaltet das Kapitel die Vorgehensweise zur Ermittlung orbitalrelaxierter Eigenschaften und Kerngradienten für entkoppeltes FDE. Die Bedeutung der FDEu-Näherung wird in diesem Kontext einführend diskutiert. Weiterhin wird die Ableitung der FDE-Wechselwirkungsenergie im Zusammenhang mit DFT-in-X-Grundzustands-Kerngradienten vorgestellt und die Z-Vektor-Methode für nicht-variationelle Methoden wie RICC2 im Zusammenhang mit FDEu erläutert. Ebenfalls Thema des Kapitels ist eine Erweiterung der Kerngradienten für FDEu-RICC2 bei Verwendung der CC-Dichte zur Beschreibung des FDE-Potentials im Grundzustand. Anschließend werden die TDA-in-X-Gradienten angeregter Zustände besprochen. Das Unterkapitel über die Berechnung von RICC2-in-X-Kerngradienten angeregter Zustände ist zweigeteilt: Zunächst wird die Wahl der Elektronendichte zur Beschreibung des Ziel-Subsystems diskutiert. Im Anschluss erfolgt die Vorstellung der zugehörigen Z-Vektor-Gleichung und Kerngradienten. Es sei darauf hingewiesen, dass die Implementierung von Kerngradienten für DFT-in-DFT (oder sDFT) in der Literatur beispielsweise in den Referenzen 117–120 bereits dokumentiert ist. Für TDDFT-FDE wurden außerdem Gradienten in der ALDA-Näherung und Basisfunktionen vom Slater-Typ in Referenz 121 vorgestellt. Die Implementierung der in diesem Kapitel vorgestellten Ansätze im KOALA-Programm wird in Kapitel 6 vorgestellt.

5.1 Eigenschaften und Gradienten mit dem FDEu-Ansatz

Im entkoppelten FDE-Bild befindet sich das aktive Subsystem eingebettet in einer statischen Umgebung, siehe auch Abschnitt 4.3. Die zugrunde liegende Annahme ist, dass die physikochemisch interessanten Vorgänge wie elektronische Anregungen dort und nur dort lokalisiert sind. In diesem Zusammenhang wird angenommen, dass nur das Ziel-Subsystem auf eine Störung mit einer Änderung seiner Geometrie reagiert. Wenn im folgenden Abschnitt von Kerngradienten oder

Geometrieoptimierungen gesprochen wird, ist dabei ausschließlich von dem aktiven Subsystem die Rede, während die Umgebung eingefroren bleibt. Ein Algorithmus, der analog zu den Freeze-and-Thaw-Zyklen schrittweise die Rollen von aktiven und Umgebungs-Subsystemen tauscht, ist denkbar, jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Ableitung der FDE-Lagrangefunktion aus Gl. (4.3.2) nach den Kernkoordinaten von Subsystem I lautet:

$$\frac{d\mathcal{L}^{\text{FDE}}}{d\vec{X}^{\text{I}}} = \frac{d\mathcal{L}_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}]}{d\vec{X}^{\text{I}}} + \frac{d\mathcal{L}_{\text{II}}[\rho_{\text{II}}]}{d\vec{X}^{\text{I}}} + \frac{dE_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]}{d\vec{X}^{\text{I}}}. \quad (5.1.1)$$

Dies wird nun genähert als

$$\frac{d\mathcal{L}^{\text{FDEu}}}{d\vec{X}^{\text{I}}} = \frac{d\mathcal{L}_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}]}{d\vec{X}^{\text{I}}} + \frac{dE_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]}{d\vec{X}^{\text{I}}}. \quad (5.1.2)$$

In gleicher Weise lautet die Ableitung nach Orbitalrotationen für die FDEu-Lagrangefunktion

$$\frac{d\mathcal{L}^{\text{FDEu}}}{d\kappa^{\text{I}}} = \frac{d\mathcal{L}_{\text{I}}[\rho_{\text{I}}]}{d\kappa^{\text{I}}} + \frac{dE_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]}{d\kappa^{\text{I}}}. \quad (5.1.3)$$

Ab hier soll das hochgestellte I impliziert sein.

Statt einer Näherung der Energie wie in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 handelt es sich hierbei also um eine Näherung der Eigenschaften bei gegebener Energie. Wie bereits besprochen passen FDEu-Eigenschaften und Kerngradienten nur für den FT[0]-Fall zu den numerisch berechneten. Eine Strategie, mit der die mit genäherten Gradienten verbundenen Komplikationen umgangen werden können, ist es bei einer Geometrieoptimierung keine Freeze-and-Thaw-Iterationen durchzuführen.^{9,90,108} Der Fehler der genäherten Gradienten bei Polarisation der Umgebung wird in den Abschnitten 7.3 und 9.2.1 besprochen. Die Vorteile der FDEu-Näherung sind beispielsweise die so gewonnene Effizienz durch Reduktion der Komplexität der Problematik und die Unabhängigkeit der Gleichungen für Gradienten und Eigenschaften von der gewählten Elektronenstruktur-Methode der Umgebung, siehe auch Abschnitt 4.3.

Zunächst soll jedoch die Z-Vektor-Technik für konventionelles RICC2 besprochen werden.

5.2 Kerngradienten für den elektronischen Grundzustand

5.2.1 Die Z-Vektor-Gleichung am Beispiel von RICC2 für den Grundzustand

Um komplizierte Terme bei der Ableitung der CC-Lagrangefunktion nach den Kernkoordinaten zu vermeiden, sollte eine Funktion gewählt werden, die stationär bezüglich Orbitalrotationen κ ist.

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{CC}}}{\partial \kappa} \stackrel{!}{=} 0. \quad (5.2.1)$$

Die nicht relaxierte CC-Lagrangefunktion aus Gl. (2.2.15) wird nun um eine weitere Lagrange-Bedingung ergänzt. Diese fordert, dass der Block μ_0 der Fock-Matrix null ist, wenn die Anregungen μ_0 zwischen den entsprechenden Orbitalen verboten sind. Dies ist beispielsweise für den besetzt-virtuellen Block durch die Brillouin-Bedingung oder zwischen eingefrorenen und aktiven

(virtuellen oder besetzten) Orbitalen der Fall.¹²² Die orbital-relaxierte CC-Lagrangefunktion lautet nun

$$\mathcal{L}^{\text{CC}} = \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}} + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}. \quad (5.2.2)$$

$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert}}$ ist beispielsweise für RICC2 gegeben als

$$\mathcal{L}^{\text{RICC2:unrelaxiert}} = E^{\text{SCF}} + E^{\Delta\text{RICC2}} + \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \Omega_i \quad (5.2.3)$$

$$= E^{\text{SCF}} + \mathcal{L}^{\Delta\text{RICC2}}. \quad (5.2.4)$$

Nun kann Gl. (5.2.1) für RICC2 geschrieben werden als

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{RICC2:unrelaxiert}}}{\partial \boldsymbol{\kappa}} + \frac{\partial \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}}{\partial \boldsymbol{\kappa}} = 0. \quad (5.2.5)$$

Da die Ableitung der Hartree-Fock-Energie bezüglich der Orbitalrotationen null ist, kann Gl. (5.2.5) umgeformt werden zu

$$\sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} \frac{\partial F_{\mu_0}}{\partial \boldsymbol{\kappa}} = - \frac{\partial \mathcal{L}^{\Delta\text{RICC2:unrelaxiert}}}{\partial \boldsymbol{\kappa}}. \quad (5.2.6)$$

Die Formulierung in Gl. (5.2.6) ist auch als Z-Vektor-Gleichung bekannt.¹¹⁴ Im Folgenden soll von der linken Seite (left-hand side, kurz LHS) und der rechten Seite (right-hand side, kurz RHS) der Z-Vektor-Gleichung gesprochen werden,

$$\boldsymbol{\eta}^{\text{LHS}} = -\boldsymbol{\eta}^{\text{RHS}}, \quad (5.2.7)$$

$$\boldsymbol{\eta}^{\text{LHS}} = \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} \frac{\partial F_{\mu_0}}{\partial \boldsymbol{\kappa}}, \quad (5.2.8)$$

$$\boldsymbol{\eta}^{\text{RHS}} = \frac{\partial \mathcal{L}^{\Delta\text{RICC2:unrelaxiert}}}{\partial \boldsymbol{\kappa}}. \quad (5.2.9)$$

Die Ableitung der Fock-Matrix nach den Orbitalrotationen lautet:¹²³

$$\frac{\partial F}{\partial \kappa_{rs}} = \delta_{qr} F_{sp} - \delta_{ps} F_{qr} - \delta_{qs} F_{rp} + \delta_{pr} F_{qs} + (\nu_r - \nu_s) A_{pqrs}^{(\kappa)}, \quad (5.2.10)$$

wobei ν_p die Besetzungszahl von Orbital p ist und die sogenannte Supermatrix $\mathbf{A}^{(\kappa)}$ definiert ist als

$$A_{pqrs}^{(\kappa)} = 4(pq|rs) - (pr|sq) - (ps|rq). \quad (5.2.11)$$

Die Z-Vektor-Gleichungen lassen sich beispielsweise durch einen Davidson-Solver lösen.^{124–126}

Wenn die Frozen-Core-Näherung verwendet wird, muss der eingefroren-aktive (besetzte) Block der Fock-Matrix zusätzlich zum besetzt-virtuellen Block null sein. Die entsprechende orbital-relaxierte RICC2-Lagrangefunktion lautet^{90,115}

$$\mathcal{L}^{\text{RICC2}} = E^{\text{SCF}} + \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F}} F_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep}} (pq|rs)_{DF} + \sum_{Ia} \bar{\kappa}_{Ia} F_{Ia} + \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} F_{kL^*}. \quad (5.2.12)$$

\mathbf{D}^F ist die Ein-Teilchen-Dichtematrix der Korrelationsbeiträge ΔRICC2 ,¹¹⁵

$$\begin{aligned} D_{pq}^F &= \langle \text{HF} | [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_1] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1}^{(0)} \langle \mu_1 | \exp(-\hat{T}_1) \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}_1) + [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2}^{(0)} \langle \mu_2 | [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle, \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

$\tilde{\mathbf{d}}^{\text{nsep}}$ ist die entsprechende nicht-separierbare Zwei-Elektronen-Dichtematrix des Korrelations-teils,¹¹⁵

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}} &= \langle \text{HF} | [[\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] + [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1}^{(0)} \langle \mu_1 | [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_1] + [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2}^{(0)} \langle \mu_2 | \hat{e}_{pqrs} | \text{HF} \rangle, \end{aligned} \quad (5.2.14)$$

und $(pq|rs)_{DF}$ das \hat{T}_1 -transformierte Zwei-Elektronen-Integral in der Density-Fitting-Variante der RI-Näherung, siehe Gl. (2.3.12) und (2.2.37). Hierbei wurden die singulett-adaptierten Anregungsoperatoren aus Gl. (2.1.29) und (2.1.29) verwendet. $\tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}}$ befindet sich hierbei in der \mathbf{t}_1 -transformierten Basis Λ^h, Λ^p , die in Gl. (2.2.39) gegeben ist. Explizit ausformuliert kann \mathbf{D}^F in Anhang A.2, Tabelle A.4 gefunden werden.

Zuerst wird die Z-Vektor-Gleichung für die eingefroren-aktiven Rotationen aufgestellt, da diese nicht von den besetzt-virtuellen Multiplikatoren abhängen. Die Ableitung der linken Seite lautet nach Gl. (5.2.10)

$$\eta_{iJ^*}^{\text{LHS}} = \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} \frac{F_{kL^*}}{\partial \kappa_{iJ^*}} \quad (5.2.15)$$

$$= \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*}^f (\delta_{ik} \delta_{J^*L^*} (\epsilon_i - \epsilon_{J^*})) . \quad (5.2.16)$$

Da die Differenz der Besetzungszahl zwischen eingefrorenen und aktiven besetzten Orbitalen null ist, sind keine Beiträge der Supermatrix enthalten. Die zugehörige rechte Seite ist:

$$\eta_{iJ^*}^{\text{RHS}} = \frac{\partial L_{\text{unrelaxiert}}^{\Delta\text{RICC2}}}{\partial \kappa_{iJ^*}} \quad (5.2.17)$$

$$= \sum_{pq} D_{pq}^F \frac{\partial F_{pq}}{\partial \kappa_{iJ^*}} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}} \frac{\partial (pq|rs)_{DF}}{\partial \kappa_{iJ^*}} \quad (5.2.18)$$

$$= \sum_{x=a,b,c} \left(H_{iJ^*}^{(x)} + \Omega_{J^*i}^{(x)} \right), \quad (5.2.19)$$

da der eingefroren-aktiv besetzte Block der Matrix \mathbf{D}^F null ist. Die von Hättig definierten Intermediate Ω und H lauten¹¹⁵

$$\begin{aligned} &\sum_{x=a,b,c} (H_{mn}^{(x)} - \Omega_{mn}^{(x)} - H_{nm}^{(x)} + \Omega_{nm}^{(x)}) \\ &= \sum_{prs} \left(\left(\tilde{d}_{pmrs}^{\text{nsep}} + \tilde{d}_{mprs}^{\text{nsep}} \right) (pn|rs)_{DF} - \left(\tilde{d}_{nprs}^{\text{nsep}} + \tilde{d}_{pnrs}^{\text{nsep}} \right) (mp|rs)_{DF} \right), \end{aligned} \quad (5.2.20)$$

wobei explizite Ausdrücke in Anhang A.3 gefunden werden können. Die in Gl. (5.2.19) nicht vorhandenen Terme $\Omega_{iJ^*}^{(x)}$ und $H_{J^*i}^{(x)}$ sind gleich null.¹¹⁵ Die Ableitung nach den besetzt-virtuellen Orbitalrotationen ergibt für die linke Seite:¹¹⁵

$$\eta_{Ia}^{\text{LHS}} = \sum_{bJ} \bar{\kappa}_{Ia} \left(\delta_{ab} \delta_{IJ} (\epsilon_a - \epsilon_I) + A_{IaJb}^{(\kappa)} \right), \quad (5.2.21)$$

während die rechte Seite lautet:¹¹⁵

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS}} &= \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F}} \frac{\partial F_{pq}}{\partial \kappa_{Ia}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep}} \frac{\partial (pq|rs)_{\text{DF}}}{\partial \kappa_{Ia}} + \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} \frac{\partial F_{kL^*}}{\partial \kappa_{Ia}} \\ &= \frac{1}{2} (D_{aI}^{\text{F}} + D_{Ia}^{\text{F}}) (\epsilon_I - \epsilon_a) - \frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F}} + D_{qp}^{\text{F}}) A_{pqaI}^{(\kappa)} \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^{\kappa} (A_{kL^*Ia}^{(\kappa)}) \\ &\quad + \sum_{x=a,b,c} \left(H_{aI}^{(x)} - \Omega_{aI}^{(x)} - H_{Ia}^{(x)} + \Omega_{Ia}^{(x)} \right). \end{aligned} \quad (5.2.22)$$

$$(5.2.23)$$

Erweiterung der RICC2-Z-Vektor-Gleichungen auf FDEu

Zunächst wird der Fall betrachtet, bei dem die CC-Dichte ρ_1^{CC} für das aktive Subsystem in das FDE-Potential einfließt. Die Methode für die Beschreibung der Umgebung spielt in FDEu bei der Ableitung der Gesamtsystem-Lagrangefunktion keine Rolle. Es sind in der unrelaxierten RICC2-Lagrangefunktion $\mathcal{L}^{\Delta\text{RICC}2}$ für FDE mit der CC-Dichte keine expliziten FDE-Beiträge vorhanden.^{43,108} Hierauf wird weiter in Abschnitt 5.4 eingegangen. Die Orbitalenergien und die CC-Amplituden sind jedoch in Anwesenheit des FDE-Potentials optimiert. Die Fock-Matrix alleine ist im FDE-Fall jedoch nicht diagonal, hierzu muss das FDE-Potential addiert werden, siehe Gl. (4.2.14).⁹ Somit lässt sich die RICC2-Lagrangefunktion aus Gl. (5.2.12) für FDEu modifizieren zu

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC}2, \text{FDEu}} &= E^{\text{SCF}} + \mathcal{L}^{\Delta\text{RICC}2} + \sum_{Ia} \bar{\kappa}_{Ia} \left(F_{Ia} + v_{Ia}^{\text{I,FDE}} \right) + \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} \left(F_{kL^*} + v_{kL^*}^{\text{I,FDE}} \right) \\ &+ E_{\text{int}}[\rho_1^{\text{CC}}, \rho_{\text{II}}]. \end{aligned} \quad (5.2.24)$$

Die Ableitung der Hartree-Fock-Energie nach den Orbitalrotationen ist im FDE-Fall nicht mehr null, da die Orbitale in Anwesenheit des FDE-Potentials erhalten werden. Jedoch ist die Ableitung in Kombination mit der Ableitung der Wechselwirkungsenergie null,¹⁰⁸

$$\frac{\partial E^{\text{SCF}} + E_{\text{int}}}{\partial \kappa} = 0. \quad (5.2.25)$$

Folglich sind keine Beiträge aus der Ableitung der Hartree-Fock-Energie oder der Wechselwirkungsenergie in den FDEu-Z-Vektor-Gleichungen zu finden.

Die linke Seite der Z-Vektor-Gleichung wird durch die Ableitung der Fock-Matrix nach Gl. (5.2.10) erhalten. Für FDE muss hierbei nun auch das FDE-Potential abgeleitet werden, was zu Kern-Beiträgen führt:¹⁰⁸

$$\eta_{iJ^*}^{\text{LHS,FDEu}} = \eta_{iJ^*}^{\text{LHS}} + 2 \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} (kL^* | w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}} | iJ^*), \quad (5.2.26)$$

$$\eta_{Ia}^{\text{LHS,FDEu}} = \eta_{Ia}^{\text{LHS}} + 2 \sum_{Jb} \bar{\kappa}_{Jb} (Jb | w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}} | Ia). \quad (5.2.27)$$

In der konventionellen rechten Seite zu den eingefroren-aktiven Rotationen sind keine expliziten FDE-Beiträge enthalten. Für die rechte Seite der besetzt-virtuellen Rotationen muss die Summe aus Fock-Matrix und FDE-Potential abgeleitet werden, weshalb FDE-Kern-Beiträge gegenüber Gl. (5.2.23) hinzukommen,¹⁰⁸

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,FDEu}} = \eta_{Ia}^{\text{RHS}} - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^{\kappa} 2(kL^* | w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}} | Ia). \quad (5.2.28)$$

5.2.2 Die Metrik bei Ableitung nach den Kernkoordinaten

Die RICC2-Lagrangefunktion besteht aus einem Hartree-Fock-Teil und einem Korrelationsteil, siehe Gl. (2.2.16). Bevor die Ableitung des Korrelationsteils nach den Kernkoordinaten besprochen werden soll, soll zunächst kurz der Hartree-Fock-Gradient definiert werden. Ziel dieser Vorgehensweise ist es die Lagrangefunktion aus Gl. (5.2.12) umzusortieren in Beiträge aus einer effektiven Ein-Elektronen-Dichtematrix, einer effektiven separierbaren Zwei-Elektronen-Dichtematrix und der nicht-separierbaren Zwei-Elektronen-Dichtematrix nach Hättig.¹¹⁵

Zunächst sei jedoch auf ein Problem hingewiesen, welches durch die zugrunde liegende nichtorthogonale und endliche Atomorbitalbasis auftritt. Die Atomorbitalbasis ist zentriert bezüglich der Atompositionen. Verändert sich die Position der Atome nun von der Geometrie \vec{X}_0 zu der Geometrie \vec{X} , so erhält man eine neue Atomorbitalbasis. Das Resultat davon ist, dass sich die Metrik \mathbf{S} aus Gl. (2.1.20) ändert. Die aus der Atomorbitalbasis konstruierten Molekülorbitale sind in der neuen Geometrie nicht mehr orthogonal zueinander. Dieses Problem wird behoben durch orthonormalisierte Molekülorbitale (OMOs).^{127,128} Hierzu werden die unmodifizierten Molekülorbitale (UMOs) in eine orthonormalisierte Molekülorbitalbasis überführt, die an allen Geometrien gültig ist. Für eine beliebige Geometrie \vec{X} gilt nun,

$$\mathbf{C}^{\text{OMO}}(\vec{X}) = \mathbf{C}^{\text{UMO}}(\vec{X})(\mathbf{S}^{\text{UMO}}(\vec{X}))^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.2.29)$$

wobei die UMOs in der Geometrie \vec{X}_0 erhalten wurden und nicht mehr orthogonal an Punkt \vec{X} sind. Betrachtet man nun die Ableitung der Hartree-Fock-Energie aus Gl. (2.1.39) nach der Kernposition \vec{X} an der Stelle $\vec{X} = \vec{X}_0$ in der OMO-Basis, so erhält man^{127,129}

$$\begin{aligned} \left. \frac{dE^{\text{SCF,OMO}}}{d\vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0} &= \left. \frac{\partial E_{nn}}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0} + \sum_{ij} D_{ij}^{\text{SCF}} \left. \frac{\partial h_{ij}^{\text{UMO}}}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} d_{ijkl}^{\text{SCF}} \left. \frac{\partial (ij|kl)^{\text{UMO}}}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0} \\ &\quad - \sum_{ij} F_{ij}^{\text{eff}} \left. \frac{\partial S_{ij}^{\text{UMO}}}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0}. \end{aligned} \quad (5.2.30)$$

Die Ableitung kann also vollständig in der UMO erfolgen, wobei ein Reorthonormalisierungs-Term in Form der effektiven Fock-Matrix enthalten ist, der mit der Ableitung der Metrik (in der UMO-Basis) kontrahiert wird. Explizite Ausdrücke für die partiellen Ableitungen können beispielsweise in Referenz 33 gefunden werden. Die effektive Fock-Matrix für Hartree-Fock lautet:^{33,129}

$$F_{ij}^{\text{eff}} = D_{ij}^{\text{SCF}} \epsilon_i. \quad (5.2.31)$$

Die hierbei verwendete erste Ableitung von $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ ist:¹²⁸

$$\left. \frac{\partial(\mathbf{S}^{\text{UMO}}(\vec{X}))^{-\frac{1}{2}}}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0} = -\frac{1}{2} \left. \frac{\partial \mathbf{S}^{\text{UMO}}(\vec{X})}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}=\vec{X}_0}. \quad (5.2.32)$$

5.2.3 Kerngradienten für DFT

Die erste Ableitung der Kohn-Sham-DFT-Energie nach den Kernkoordinaten kann analog zur Hartree-Fock-Energie aufgeschrieben werden, wobei lediglich der Austausch-Korrelationsbeitrag addiert wird. Hier wird der Fall für Hybrid-Funktionale vorgestellt,⁵⁹

$$\begin{aligned} \frac{dE^{\text{DFT}}}{d\vec{X}} &= \frac{\partial E_{nn}}{\partial \vec{X}} + \sum_{ij} D_{ij}^{\text{SCF}} \frac{\partial h_{ij}}{\partial \vec{X}} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} d_{ijkl}^{\text{SCF}} \frac{\partial(ij|kl)}{\partial \vec{X}} \\ &\quad - \sum_{ij} F_{ij}^{\text{eff}} \frac{\partial S_{ij}}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \vec{X}}, \end{aligned} \quad (5.2.33)$$

$$\frac{\partial E_{xc}}{\partial \vec{X}} = 2 \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SCF}} \langle p | v_{xc} | \frac{\partial q}{\partial \vec{X}} \rangle. \quad (5.2.34)$$

Die effektive Fock-Matrix ist auch für DFT durch Gl. (5.2.31) gegeben. Es sei allerdings angemerkt, dass für DFT das Austausch-Korrelationspotential in den Orbitalenergien enthalten ist, siehe Gl. (2.4.14) und Gl. (2.1.22).

DFT-Gradienten für FDEu

Im FDEu-Ansatz, siehe Gl. (5.1.2), muss die Ableitung der FDEu-Lagrangefunktion für DFT wie folgt lauten:

$$\frac{d\mathcal{L}^{\text{FDEu,DFT}}}{d\vec{X}} = \frac{dE_{\text{I}}^{\text{DFT}}[\rho_{\text{I}}]}{d\vec{X}} + \frac{dE_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]}{d\vec{X}}. \quad (5.2.35)$$

Der Ausdruck $\frac{dE^{\text{DFT}}}{d\vec{X}}$ ist in Gl. (5.2.34) gegeben. Die entsprechenden HF-in-X-Gradienten erhält man durch Ersetzen von E^{DFT} mit E^{SCF} . Die Ableitung der Wechselwirkungsenergie lautet^{9,108}

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]}{d\vec{X}} &= \frac{\partial}{\partial \vec{X}} E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} + \int \rho_{\text{II}}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{X}} v_{\text{nn}}^{\text{I}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\ &\quad + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{SCF}} \langle \mu | v^{\text{I,FDE:coul}} | \nu \rangle^{[\vec{X}]} + 2 \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{SCF}} \langle p^{[\vec{X}]} | v^{\text{I,FDE:xc}} | \nu \rangle. \end{aligned} \quad (5.2.36)$$

Hierbei ist die Ableitung der Kern-Kern-Abstoßung:³³

$$\frac{\partial}{\partial \vec{X}} E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} = \sum_{B^{\text{II}}} \frac{Z_{A^{\text{I}}} Z_{B^{\text{II}}} (\mathbf{R}_{B^{\text{II}}} - \mathbf{R}_{A^{\text{I}}})}{\mathbf{R}_{A^{\text{I}} B^{\text{II}}}^3}. \quad (5.2.37)$$

Die Ableitung von $E_{Ne}^{\text{II,I}}$ lautet:³³

$$\int \rho_{\text{II}}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{X}} v_{\text{nn}}^{\text{I}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} = \int \rho_{\text{II}}(\mathbf{r}) \frac{-Z_{A^{\text{I}}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A^{\text{I}}})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A^{\text{I}}}|^3} d\mathbf{r}. \quad (5.2.38)$$

$v^{\text{I,FDE:coul}}$ hängt nicht explizit von den Kernpositionen von Subsystem I ab, weshalb nur die Basisfunktionen abgeleitet werden,

$$\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{SCF}} \langle \mu | v^{\text{I,FDE:coul}} | \nu \rangle^{[\vec{X}]} = 2 \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{SCF}} \langle \mu | v^{\text{I,FDE:coul}} | \nu \rangle^{[\vec{X}]} . \quad (5.2.39)$$

5.2.4 Kerngradienten für RI-CAM-DFT

Nun soll noch auf den Fall von CAM-Dichtefunktionalen eingegangen werden. Dabei soll die Vorgehensweise mit robustem Density-Fitting (DF) nach Höfener *et al.* vorgestellt werden, wie sie auch im KOALA-Programm implementiert ist.¹⁸ Das Zwei-Elektronen-Integral ist in diesem Fall, wobei \mathbf{B} in Gl. (2.3.10) definiert ist,

$$(\mu\nu|\hat{o}|\kappa\lambda)_{DF} = \sum_P B_{\mu\nu}^P \tilde{O}_{\kappa\lambda}^P + \sum_P \tilde{O}_{\mu\nu}^P B_{\kappa\lambda}^P. \quad (5.2.40)$$

\hat{o} ist hierbei entweder \hat{g} aus Gl. (2.1.9) oder der Operator für das abgeschirmte Coulomb-Potential $\hat{s} = \frac{[\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{ij})]}{r_{ij}}$.¹⁸ Die Definition von $\tilde{\mathbf{O}}$ lautet¹⁸

$$\tilde{O}_{\mu\nu}^P = O_{\mu\nu}^P - \frac{1}{2} \sum_Q {}^oU_{PQ} O_{\mu\nu}^P, \quad (5.2.41)$$

$$O_{\mu\nu}^P = \sum_Q V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} (P|\hat{o}|\mu\nu), \quad (5.2.42)$$

$${}^oU_{PQ} = \sum_{RS} V_{PR}^{-\frac{1}{2}} (R|\hat{o}|S) V_{SQ}^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.2.43)$$

Für $\hat{o} = \hat{g}$ steht O stellvertretend für B , für $\hat{o} = \hat{s}$ gilt $O = S$. Somit gibt es die Integrale¹⁸

$$(\mu\nu|\hat{g}|\kappa\lambda)_{DF} = \sum_P B_{\mu\nu}^P B_{\kappa\lambda}^P, \quad (5.2.44)$$

$$(\mu\nu|\hat{s}|\kappa\lambda)_{DF} = \sum_P \left(B_{\mu\nu}^P \tilde{S}_{\kappa\lambda}^P + \tilde{S}_{\mu\nu}^P B_{\kappa\lambda}^P \right). \quad (5.2.45)$$

Der Gradient für CAM-Funktionale in der RI-Näherung lautet nun:¹⁸

$$\begin{aligned} \frac{dE^{\text{CAM}}}{d\vec{X}} &= \frac{\partial E_{nn}}{\partial \vec{X}} + \sum_{ij} D_{ij}^{\text{SCF}} \frac{\partial h_{ij}}{\partial \vec{X}} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} D_{ij}^{\text{SCF}} D_{kl}^{\text{SCF}} \frac{\partial (ij|kl)_{DF}}{\partial \vec{X}} - \frac{1}{4} D_{il}^{\text{SCF}} D_{jk}^{\text{SCF}} \frac{\partial (ij|\hat{s}|kl)_{DF}}{\partial \vec{X}} \\ &\quad - \sum_{ij} F_{ij}^{\text{eff}} \frac{\partial S_{ij}}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \vec{X}}. \end{aligned} \quad (5.2.46)$$

Die Ableitung des RI-Integrals $(pq|rs)_{DF}^{[\vec{X}]}$ ist nach der Produktregel:⁴⁹

$$(pq|rs)_{DF}^{[\vec{X}]} = \sum_{PQ} (pq|P)^{[\vec{X}]} V_{PQ}^{-1}(Q|rs) + \sum_{PQ} (pq|P) V_{PQ}^{-1}(Q|rs)^{[\vec{X}]} - \sum_{PQRS} (pq|P) V_{PR}^{-1} V_{RS}^{[\vec{X}]} V_{SQ}^{-1}(Q|rs), \quad (5.2.47)$$

wobei das hochgestellte $[\vec{X}]$ für die partielle Ableitung nach \vec{X} steht. Die Ableitung des RI-Integrals $(pq|\hat{s}|rs)_{DF}^{[\vec{X}]}$ lautet:^{18,130}

$$(pq|\hat{s}|rs)_{DF}^{[\vec{X}]} = \sum_P (pq|\hat{s}|P)^{[\vec{X}]} g\Gamma_{kl}^P + \sum_P g\Gamma_{pq}^P (kl|\hat{s}|P)^{[\vec{X}]} + \sum_P \left(s\Gamma_{pq}^P + s\tilde{\Gamma}_{pq}^P \right) (kl|P)^{[\vec{X}]} + \sum_P (pq|P)^{[\vec{X}]} \left(s\Gamma_{kl}^P + s\tilde{\Gamma}_{kl}^P \right) - \sum_{PQ} \gamma_{pqrs}^{PQ} V_{PQ}^{[\vec{X}]} - \sum_{PQ} g\Gamma_{pq}^P (P|\hat{s}|Q)^{[\vec{X}]} g\Gamma_{kl}^Q, \quad (5.2.48)$$

$$\gamma_{pqrs}^{PQ} = g\Gamma_{pq}^P s\tilde{\Gamma}_{rs}^P + s\tilde{\Gamma}_{pq}^P g\Gamma_{rs}^P + g\Gamma_{pq}^P s\Gamma_{rs}^P + s\Gamma_{pq}^P g\Gamma_{rs}^P, \quad (5.2.49)$$

$$o\Gamma_{pq}^P = \sum_Q O_{pq}^Q V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.2.50)$$

$$s\tilde{\Gamma}_{pq}^P = - \sum_{QR} sU_{PQ} B_{pq}^R V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.2.51)$$

5.2.5 Kerngradienten für den Grundzustand mit RICC2

Zunächst sollen die effektiven Dichtematrizen \mathbf{D}^{eff} und \mathbf{d}^{eff} als:^{115,129}

$$D_{pq}^{\text{eff}} = D_{pq}^{\text{SCF}} + D_{pq}^{\text{F}} + D_{pq}^{\kappa}, \quad (5.2.52)$$

$$d_{pqrs}^{\text{eff}} = d_{pqrs}^{\text{CC2}} + 2D_{pq}^{\kappa} D_{rs}^{\text{SCF}} - D_{pr}^{\kappa} D_{qs}^{\text{SCF}}, \quad (5.2.53)$$

$$D_{pq}^{\kappa} = \frac{1}{2} (\bar{\kappa}_{pq} + \bar{\kappa}_{qp}), \quad (5.2.54)$$

definiert werden. Zur Definition der Zwei-Elektronen-Dichtematrix \mathbf{d}^{CC2} sei auf Gl. (2.2.26) hingewiesen. Die erste Ableitung der Lagrangefunktion aus Gl. (5.2.12) nach den Kernkoordinaten ist:^{115,129}

$$\frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2}}}{d\vec{X}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{eff}} h_{\mu\nu}^{[\vec{X}]} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} d_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{sep}} (\mu\nu|\kappa\lambda)^{[\vec{X}]} + \sum_{\mu\nu P} \Delta_{\mu\nu}^P (\mu\nu|P)^{[\vec{X}]} - \sum_{RS} \gamma_{RS} V_{RS}^{[\vec{X}]} - \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff}} S_{pq}^{[\vec{X}]}, \quad (5.2.55)$$

$$F_{pq}^{\text{eff}} = \sum_t D_{pt}^{\text{eff}} h_{qt} + \sum_{rst} d_{ptrs}^{\text{eff}} (qt|rs). \quad (5.2.56)$$

Die separierbare Zwei-Teilchen-Dichtematrix \mathbf{d}^{sep} kann in Gl. (A.2.2) in Anhang A.2 gefunden werden. Die Terme drei und vier aus Gl. (5.2.56) stammen aus der Ableitung der RI-Integrale,

siehe Gl. (5.2.47). Kontrahiert mit der \mathbf{t}_1 -transformierten nicht-separierbaren Zwei-Elektronen-Dichtematrix erhält man für diese:⁴⁸

$$\begin{aligned} \sum_{pqrs} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}}(pq|rs)_{DF}^{[\vec{X}]} &= \sum_{\mu\nu P} \sum_{pq} \Lambda_{\mu p}^p \Lambda_{\nu q}^h \sum_{rsQ} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}}(rs|\tilde{Q}) V_{PQ}^{-1}(P|\mu\nu)^{[\vec{X}]} \\ &- \sum_{\mu\nu} \left(\sum_{pq} \Lambda_{\mu p}^p \Lambda_{\nu q}^h \sum_{rsQ} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}}(rs|\tilde{Q}) V_{SQ}^{-1} \right) V_{PR}^{-1}(P|\mu\nu) V_{RS}^{[\vec{X}]} . \end{aligned} \quad (5.2.57)$$

In diesem Ausdruck tauchen das Drei-Index-Intermediat Δ und das Zwei-Index-Intermediat γ auf,

$$\Delta_{\mu\nu}^P = \sum_{pq} \Lambda_{\mu p}^p \Lambda_{\nu q}^h \sum_{rsQ} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep}}(rs|\tilde{Q}) V_{PQ}^{-1}, \quad (5.2.58)$$

$$\gamma_{RS} = \sum_{\mu\nu P} \Delta_{\mu\nu}^R (P|\mu\nu) V_{PS}^{-1}. \quad (5.2.59)$$

Die effektive Fock-Matrix für Grundzustands-RICC2 setzt sich zusammen aus¹¹⁵

$$F_{pq}^{\text{eff}} \leftarrow \frac{1}{2}(D_{pq}^{\text{eff}} + D_{qp}^{\text{eff}})\epsilon_p + \frac{1}{2} \sum_{x=a,b,c} \{H_{pq}^{(x)} + \Omega_{pq}^{(x)}\}, \quad (5.2.60)$$

$$F_{Ip}^{\text{eff}} \leftarrow \sum_{rs} (D_{rs}^{\text{F}} + D_{rs}^{\kappa}) A_{rsIp}^{(\kappa)}. \quad (5.2.61)$$

Ausdrücke für H und Ω sind in Anhang A.3 zu finden.

RICC2-Grundzustandsgradienten für FDEu

Die Ableitung der FDEu-Lagrangefunktion aus Gl. (5.2.24) nach den Kernkoordinaten kann nun als Summe von konventionellem Gradient und den FDE-Beiträgen dargestellt werden,^{90,108}

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2,FDEu}}}{d\vec{X}} &= \frac{\partial\mathcal{L}^{\text{RICC2}}}{\partial\vec{X}} - \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff,emb}} S_{pq}^{[\vec{X}]} \\ &+ \left(\frac{\partial}{\partial\vec{X}} E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} \right) + \int \rho_{\text{II}}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial\vec{X}} v_{\text{nn}}^{\text{I}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} \langle p|v^{\text{I,FDE:coul}}|q\rangle^{[\vec{X}]} + 2 \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{SCF}} + D_{pq}^{\text{F}}) \langle p^{[\vec{X}]}|v^{\text{I,FDE:xck}}|q \rangle \\ &+ \sum_{pq} D_{pq}^{\kappa} \langle p|v^{\text{I,FDE}}|q\rangle^{[\vec{X}]} . \end{aligned} \quad (5.2.62)$$

Bei der Ableitung des Potentials $\mathbf{v}^{\text{I,FDE:xck}}$ ist zu beachten, dass zunächst der Gradient bezüglich der Elektronendichte des gesamten Systems gebildet werden muss, von dem dann der Gradient bezüglich der aktiven Subsystem-Dichte abgezogen wird,

$$\begin{aligned} \langle p|v^{\text{I,FDE:xck}}|q\rangle^{[\vec{X}]} &= \langle p| \left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}+\rho_{\text{II}}} + \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}+\rho_{\text{II}}} |q\rangle^{[\vec{X}]} \\ &- \langle p| \left. \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} + \left. \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} |q\rangle^{[\vec{X}]} . \end{aligned} \quad (5.2.63)$$

Die FDE-Beiträge zur effektiven Fock-Matrix werden in $\mathbf{F}^{\text{eff,emb}}$ gesammelt. Diese lauten:

$$F_{Ip}^{\text{eff,emb}} \leftarrow \sum_{rs} D_{rs}^{\kappa} (rs|w_{\text{emb:xck}}^I|Ip). \quad (5.2.64)$$

Es sei erwähnt, dass die Orbitalenergien zur effektiven Fock-Matrix beitragen, siehe Gl. (5.2.61). In den Orbitalenergien ist das FDE-Potential enthalten, weshalb man diese Beiträge auch zu der Matrix $\mathbf{F}^{\text{eff,emb}}$ zählen könnte. Jedoch ist auch beispielsweise der Beitrag $\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{RICC2}}}{\partial \bar{\mathbf{x}}}$ nicht identisch mit dem konventionellen Supersystem-Fall, da alle Beiträge in Anwesenheit des FDE-Potentials berechnet werden, auch wenn dieses nicht explizit auftaucht. Um eine kompakte Schreibweise zu bewahren, wird darauf verzichtet die Orbitalenergien zu $\mathbf{F}^{\text{eff,emb}}$ zu zählen.

5.3 Kerngradienten für angeregte Zustände mit TDDFT-TDA

5.3.1 Die Z-Vektor-Gleichung für angeregte Zustände mit TDA

TDA ist anders als DFT nicht variationell bezüglich Orbitalrotationen, weshalb sich die Formulierung einer Lagrangefunktion und somit die Erzwingung der Stationarität über Lagrange-Multiplikatoren erneut anbietet. Die Lagrangefunktion beinhaltet die DFT-Grundzustandsenergie, die Anregungsenergien in Form von der mit den Anregungsvektoren diagonalisierten Jacobimatrix $\mathbf{R}^T \mathbf{A} \mathbf{R}$, der Orthonormalitätsbedingung für die Anregungsvektoren, sowie den Beitrag der Orbitalrotations-Multiplikatoren, siehe Gl. (5.2.2). Hier soll nur die TDA-Näherung behandelt werden, Gradienten für TDDFT können beispielsweise in Referenz 86 gefunden werden.

$$\mathcal{L}^{\text{TDA}} = E_{\text{DFT}} + \sum_{ia,jb} R_i^a A_{ia,jb} R_j^b + \omega \left(1 - \sum_{ai} R_i^a R_i^a \right) + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}. \quad (5.3.1)$$

Im Folgenden sollen alle Gleichungen für die TDA-Methode formuliert werden, jedoch sei darauf hingewiesen, dass, wie in Abschnitt 3.3 bereits erwähnt, die CIS-Methode aus den TDA-Gleichungen erhalten werden kann. Aus Gl. (5.3.1) lässt sich die entsprechende CIS-Lagrangefunktion durch Ersetzen der DFT-Energie mit der Hartree-Fock-Energie und Verwendung der CIS-Jacobimatrix konstruieren,

$$\mathcal{L}^{\text{CIS}} = E_{\text{SCF}} + \sum_{ia,jb} R_i^a A_{ia,jb} R_j^b + \omega \left(1 - \sum_{ai} R_i^a R_i^a \right) + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0}. \quad (5.3.2)$$

Gl. (5.3.1) kann mit den Ein-Teilchen-Dichten geschrieben werden als:⁹

$$\mathcal{L}^{\text{TDA}} = E_{\text{DFT}} + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^{\kappa}) F_{pq} + \sum_{ia,jb} R_i^a R_j^b G_{ia,jb}. \quad (5.3.3)$$

Die Matrix G aus Gl. (3.3.11) sei an dieser Stelle:

$$G_{ia,jb} = 2(1-s)(ia|jb)_{\text{DF}} - c_x(ij|\delta|ab)_{\text{DF}} + (ia|w_{\text{xc}}|jb), \quad (5.3.4)$$

wobei s für den Spin steht. Hierbei ist $s = 0$ für den Singulett-Fall und $s = 1$ für den Triplett-Fall zu wählen. Der allgemeine Zwei-Elektronen-Operator \hat{o} wurde bereits in Abschnitt 5.2.4 besprochen. $\mathbf{D}^{\text{F,A}}$ ist die nicht-relaxierte Differenzdichte,⁸⁶

$$D_{pq}^{\text{F,A}} = \frac{1}{2} \sum_{ia,jb} R_i^a \langle i^a | [E_{pq}, E_{bj}] | 0 \rangle R_j^b. \quad (5.3.5)$$

Explizit lautet diese

$$D_{ab}^{\text{F,A}} = \sum_i R_i^a R_i^b, \quad (5.3.6)$$

$$D_{ij}^{\text{F,A}} = - \sum_a R_i^a R_j^a, \quad (5.3.7)$$

und null in den beiden besetzt-virtuellen Blöcken. Die Ableitung von Gl. (5.3.3) nach den Orbitalrotationen ergibt die Z-Vektor-Gleichungen,

$$- \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} \frac{\partial F_{\mu_0}}{\partial \boldsymbol{\kappa}} = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,A}} \frac{\partial F_{pq}}{\partial \boldsymbol{\kappa}} + \sum_{ia,jb} R_i^a R_j^b \frac{\partial G_{ia,jb}}{\partial \boldsymbol{\kappa}}. \quad (5.3.8)$$

Die Ableitung der Kohn-Sham-Fock-Matrix, in der das Austausch-Korrelations-Potential enthalten ist, führt zu Kern-Beiträgen,

$$\eta_{pq}^{\text{LHS,TDA}} = \sum_{rs} \bar{\kappa}_{rs} \frac{\partial F_{rs}}{\partial \kappa_{pq}} \leftarrow 2(rs|w_{\text{xc}}|pq). \quad (5.3.9)$$

So lautet die linke Seite der Z-Vektor-Gleichung für Rotationen zwischen eingefrorenen und aktiven besetzten Orbitalen

$$\eta_{iJ^*}^{\text{LHS,TDA}} = \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*}^f (\delta_{ik} \delta_{J^*L^*} (\epsilon_i - \epsilon_{J^*})) + 2(kL^*|w_{\text{xc}}|iJ^*). \quad (5.3.10)$$

Die entsprechende rechte Seite ist gegeben als:

$$\eta_{iJ^*}^{\text{RHS,TDA}} = \sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{jb,kc}}{\partial \kappa_{iJ^*}} R_k^c. \quad (5.3.11)$$

Die Ableitung von \mathbf{G} ist in diesem Fall:⁹

$$\sum_{jb,kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb,kc}}{\partial \kappa_{iJ^*}} = \sum_b R_i^b G_{J^*b}[\mathbf{R}] + 2 \sum_{jb,kc} g_{iJ^*,jb,kc}^{\text{xc}} R_j^b R_k^c, \quad (5.3.12)$$

$$G_{pq}[\mathbf{V}] = \sum_{rs} (2(1-s)(pq|rs)_{\text{DF}} - c_x \{ (ps|\hat{o}_{12}|rq)_{\text{DF}} + (pr|\hat{o}_{12}|sq)_{\text{DF}} \} + 2(pq|w_{\text{xc}}|rs)) V_{rs}. \quad (5.3.13)$$

Mit $g_{ia,jb,kc}^{\text{xc}}$ wird die dritte Ableitung des Dichtefunktionals in Matrixschreibweise bezeichnet,^{9,86}

$$g_{\sigma,\sigma',\sigma''}^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \frac{\delta^3 E_{\text{xc}}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\sigma'}(\mathbf{r}') \delta \rho_{\sigma''}(\mathbf{r}'')}. \quad (5.3.14)$$

Explizite Ausdrücke für die dritte Ableitung von GGA-Funktionalen können in Anhang A.1.1 gefunden werden. Die linke Seite der Z-Vektor-Gleichung für die Multiplikatoren der besetzt-virtuellen Orbitalrotationen lautet

$$\eta_{Ia}^{\text{LHS,TDA}} = \sum_{bJ} \bar{\kappa}_{Ia} \left(\delta_{ab} \delta_{IJ} (\epsilon_a - \epsilon_I) + A_{IaJb}^{(\kappa)} + 2(Ia|w_{\text{xc}}|Jb) \right). \quad (5.3.15)$$

Die korrespondierende rechte Seite ist:⁹

$$\begin{aligned} \eta_{aI}^{\text{RHS,TDA}} &= -\frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{qp}^{\text{F,A}}) \left(A_{pq,Ia}^{(\kappa)} + 2(pq|w_{\text{xc}}|Ia) \right) - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^{\kappa} \left(A_{kL^*Ia}^{(\kappa)} + 2(kL^*|w_{\text{xc}}|Ia) \right) \\ &+ \sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{jb,kc}}{\partial \kappa_{aI}} R_k^c, \end{aligned} \quad (5.3.16)$$

mit

$$\begin{aligned} \sum_{jb,kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb,kc}}{\partial \kappa_{aI}} &= \sum_b R_i^b G_{ab}[\mathbf{R}] - \sum_j R_j^a G_{jI}[\mathbf{R}] \\ &+ 2 \sum_{jb,kc} g_{Ia,jb,kc}^{\text{xc}} R_j^b R_k^c. \end{aligned} \quad (5.3.17)$$

Der in Gl. (5.2.23) vorhandene Term $\frac{1}{2}(D_{aI} + D_{Ia})(\epsilon_I - \epsilon_a)$ taucht nicht in Gl. (5.3.16) auf, da der besetzt-virtuelle Block der Dichtendichte null ist.

Erweiterung der TDA-Z-Vektor-Gleichungen auf FDEu

Für FDEu-TDA lässt sich die Lagrangefunktion schreiben als⁹

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{TDA,FDEu}} &= E_{\text{DFT}} + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^{\kappa}) (F_{pq} + v_{pq}^{\text{I,FDE}}) + \sum_{ia,jb} R_i^a R_j^b G_{ia,jb}^{\text{FDEu}} \\ &+ \sum_{Ia} \bar{\kappa}_{Ia} \left(F_{Ia} + v_{Ia}^{\text{I,FDE}} \right) + \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} \left(F_{kL^*} + v_{kL^*}^{\text{I,FDE}} \right) + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}, \rho_{\text{II}}]. \end{aligned} \quad (5.3.18)$$

Zu der Fock-Matrix im zweiten Term der rechten Seite von Gl. (5.3.18) wird anders als in Gl. (5.2.24) das FDE-Potential addiert. Dieser Beitrag stammt aus den Beiträgen der Orbitalenergien zu der Matrix \mathbf{A}^{FDEu} in Gl. (4.3.12), die das FDE-Potential enthalten. Die Beiträge zu den linken Seiten der Z-Vektor-Gleichungen sind identisch mit RICC2 in Gl. (5.2.26) und (5.2.27), da sie aus der gleichen Ableitung von $\sum_{\mu_0} (F_{\mu_0} + v_{\mu_0}^{\text{I,FDE}})$ stammen,

$$\eta_{iJ^*}^{\text{LHS,TDA,FDEu}} \leftarrow 2 \sum_{kL^*} \bar{\kappa}_{kL^*} (kL^*|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|iJ^*), \quad (5.3.19)$$

$$\eta_{Ia}^{\text{LHS,TDA,FDEu}} \leftarrow 2 \sum_{Jb} \bar{\kappa}_{Jb} (Jb|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ia). \quad (5.3.20)$$

Die rechte Seite des eingefroren-aktiven Blocks lautet:⁹

$$\eta_{iJ^*}^{\text{RHS,TDA,FDEu}} = \sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{jb,kc}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{iJ^*}} R_k^c, \quad (5.3.21)$$

$$\sum_{jb,kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb,kc}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{iJ^*}} = \sum_{jb,kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb,kc}}{\partial \kappa_{iJ^*}} + \sum_b R_i^b G_{J^*b}^{\text{FDEu}}[\mathbf{R}] + 2 \sum_{jb,kc} g_{iJ^*,jb,kc}^{\text{emb:xck,I}} R_j^b R_k^c, \quad (5.3.22)$$

$$G_{pq}^{\text{FDEu}}[\mathbf{V}] = 2(pq|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|rs) V_{rs}. \quad (5.3.23)$$

Die rechte Seite für die besetzt-virtuellen Orbitalrotationen ist:⁹

$$\begin{aligned}
\eta_{aI}^{\text{RHS,TDA,FDEu}} &= -\frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{qp}^{\text{F,A}}) (A_{pq, Ia}^\kappa + 2(pq|w_{\text{xc}}|Ia) + 2(pq|w_{\text{emb:xck}}^I|Ia)) \\
&\quad - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^\kappa (A_{kL^*, Ia} + 2(kL^*|w_{\text{xc}}|Ia) + 2(kL^*|w_{\text{emb:xck}}^I|Ia)) \\
&\quad + \sum_{jb, kc} R_j^b \frac{\partial G_{jb, kc}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{aI}} R_k^c, \tag{5.3.24}
\end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}
\sum_{jb, kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb, kc}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{aI}} &= \sum_{jb, kc} R_j^b R_k^c \frac{\partial G_{jb, kc}}{\partial \kappa_{aI}} + \sum_b R_i^b G_{ab}^{\text{FDEu}}[\mathbf{R}] - \sum_j R_j^a G_{jI}^{\text{FDEu}}[\mathbf{R}] \\
&\quad + 2 \sum_{jb, kc} g_{Ia, jb, kc}^{\text{emb:xck, I}} R_j^b R_k^c. \tag{5.3.25}
\end{aligned}$$

5.3.2 Kerngradienten für TDA

Die erste Ableitung der TDA-Lagrangefunktion nach den Kernkoordinaten lautet:^{9,86}

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathcal{L}^{\text{TDA}}}{d\vec{X}} &= \frac{dE^{\text{DFT}}}{d\vec{X}} - \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff,TDA}} S_{pq}^{[\vec{X}]} \\
&\quad + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^\kappa) \left(h_{pq}^{[\vec{X}]} + \sum_{rs} D_{rs}^{\text{SCF}} \left\{ (pq|rs)_{\text{DF}}^{[\vec{X}]} - c_x(pr|\hat{o}|qs)_{\text{DF}}^{[\vec{X}]} \right\} + \langle p|v_{\text{xc}}|q \rangle^{[\vec{X}]} \right) \\
&\quad + \sum_{iajb} R_i^a R_j^b \left\{ 2(1-s)(ia|jb)_{\text{DF}}^{[\vec{X}]} - c_x(ij|\hat{o}|ab)_{\text{DF}}^{[\vec{X}]} + (ia|w_{\text{xc}}|jb)_{\text{DF}}^{[\vec{X}]} \right\}. \tag{5.3.26}
\end{aligned}$$

Der Ausdruck für $\frac{dE^{\text{DFT}}}{d\vec{X}}$ kann in Gl. (5.2.34) gefunden werden. Zu der effektiven Fock-Matrix tragen die folgenden Ein-Elektronen-Terme bei, die aus der Ableitung der DFT-Energie und der Fock-Matrix stammen,

$$F_{pq}^{\text{eff,TDA}} \leftarrow \frac{1}{2} (D_{pq}^{\text{eff,ex}} + D_{qp}^{\text{eff,ex}}) \varepsilon_p, \tag{5.3.27}$$

$$F_{Ip}^{\text{eff,TDA}} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{rs} (D_{rs}^{\text{eff}} + D_{sr}^{\text{eff}}) A_{rs, Ip}^{(\kappa)}, \tag{5.3.28}$$

$$D_{pq}^{\text{eff,ex}} = D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^\kappa, \tag{5.3.29}$$

$$D_{pq}^{\text{eff}} = D_{pq}^{\text{SCF}} + D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^\kappa. \tag{5.3.30}$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass der Beitrag $F_{pq}^{\text{eff}} \leftarrow D_{pq}^{\text{SCF}} \varepsilon_p$ bereits in $\frac{dE^{\text{DFT}}}{d\vec{X}}$ vorhanden ist. Aus der Ableitung der Zwei-Elektronen-Terme in der Matrix \mathbf{G} ergeben sich die zusätzlichen Terme:

$$F_{ip}^{\text{eff,TDA}} \leftarrow \sum_b R_i^b G_{pb}[\mathbf{R}] + 2 \sum_{jb, kc} g_{ip, jb, kc}^{\text{xc}} R_j^b R_k^c \tag{5.3.31}$$

$$F_{ap}^{\text{eff,TDA}} \leftarrow \sum_j R_j^a G_{jp}[\mathbf{R}]. \tag{5.3.32}$$

Eine Diskussion der Ableitung des Kerns nach den Kernkoordinaten $(ia|w_{xc}|jb)^{[\vec{X}]}$ kann in Abschnitt A.1.2 gefunden werden.

TDA-Kerngradienten für FDEu

Auch für FDEu-TDA lassen sich die Gradienten als Summe der konventionellen TDA-Gradienten $\frac{d\mathcal{L}^{\text{TDA}}}{d\vec{X}}$ und FDE-Beiträgen schreiben,⁹

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}^{\text{TDA,FDEu}}}{d\vec{X}} &= \frac{d\mathcal{L}^{\text{TDA}}}{d\vec{X}} - \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff,emb}} S_{pq}^{[\vec{X}]} + \left(\frac{\partial}{\partial \vec{X}} E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} \right) + \int \rho_{\Pi}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{X}} v_{\text{nn}}^{\text{I}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SCF}} \langle p|v^{\text{I,emb:coul}}|q\rangle^{[\vec{X}]} + 2 \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SCF}} \langle p^{[\vec{X}]}|v^{\text{I,emb:xck}}|q\rangle \\ &+ \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^{\kappa}) \langle p|v^{\text{I,emb}}|q\rangle^{[\vec{X}]} + \sum_{iajb} R_i^a R_j^b (ia|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|jb)^{[\vec{X}]} . \end{aligned} \quad (5.3.33)$$

Bei der Ableitung des FDE-Kerns ist genauso wie bei dem Potential in Gl. (5.2.63) die Nicht-Additivität zu beachten, siehe auch Gl. (4.3.8),

$$\langle p|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|q\rangle^{[\vec{X}]} = \langle p|w_{\text{emb:xck}}|q\rangle^{[\vec{X}]} - \langle p| \left. \frac{\delta^2 T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} + \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho=\rho_{\text{I}}} |q\rangle^{[\vec{X}]} . \quad (5.3.34)$$

Zu der effektiven Fock-Matrix tragen die folgenden Beiträge aus den Ein-Elektronen-Termen

$$F_{Ip}^{\text{eff,emb}} \leftarrow \sum_{rs} (D_{rs}^{\text{F,A}} + D_{sr}^{\kappa}) (pq|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ip) , \quad (5.3.35)$$

und den Zwei-Elektronen-Termen

$$F_{ip}^{\text{eff}} \leftarrow \sum_b R_i^b G_{pb}^{\text{FDEu}}[\mathbf{R}] , \quad (5.3.36)$$

$$F_{Ip}^{\text{eff}} \leftarrow 2 \sum_{jb, kc} g_{Ip, jb, kc}^{\text{emb:xck, I}} R_j^b R_k^c , \quad (5.3.37)$$

$$F_{ap}^{\text{eff}} \leftarrow \sum_j R_j^a G_{jp}^{\text{FDEu}}[\mathbf{R}] , \quad (5.3.38)$$

bei.

5.4 Die Wahl der Dichte für CC-Methoden

Die Wahl der Elektronendichte ist für CC-Methoden nicht eindeutig, eine Reihe von Optionen stehen zur Verfügung. Häufig wird die unrelaxierte Grundzustandsdichte verwendet.⁴³ Es ist aber auch beispielsweise denkbar die Dichte für das FDE-Potential aus einer DFT-in-DFT-Rechnung zu erhalten und anschließend eine einzelne WF-in-DFT-Rechnung mit diesem Potential durchzuführen.⁹⁹ Weitere Optionen wären beispielsweise die relaxierte Grundzustandsdichte oder eine beliebige Dichte des zu untersuchenden angeregten Zustands. In diesem Abschnitt sollen die beiden in dem KOALA-Programm verfügbaren Optionen, die unrelaxierte Dichte ρ^{CC} aus Gl. (2.2.27)

und die Hartree-Fock-Dichte ρ^{HF} aus Gl. (2.1.36), miteinander verglichen werden. Eine FDE-Rechnung mit der Dichte ρ^{CC} für das aktive System läuft wie folgt ab: Nachdem die Umgebungsdichte berechnet wurde, wird zunächst eine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt, um die Molekülorbitale zu erhalten. Anschließend werden die CC-Amplituden \mathbf{t}_μ ebenfalls iterativ mit CC-Iterationen bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Schritt wie $\mathcal{O}(N^5)$ skaliert, also für hinreichend große Subsysteme geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Anschluss müssen die Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}_\mu^{(0)}$ berechnet werden, um die Dichte zu erzeugen. Jetzt ist ρ^{CC} bekannt und das FDE-Potential kann ermittelt werden. Nun werden Makroiterationen bis zur Konvergenz des FDE-Potentials durchgeführt, wobei erneut Hartree-Fock- und CC-Iterationen erfolgen und die unrelaxierte Dichte berechnet werden muss. Sollen Freeze-and-Thaw-Iterationen erfolgen, so geschieht dies im Anschluss, die gesamte Prozedur wiederholt sich also. Im Anschluss können beispielsweise Eigenschaften oder Anregungsenergien berechnet werden. Solch eine Prozedur ist aufwendig, jedoch skaliert sie fast linear mit der Anzahl der Umgebungs-Subsysteme. Eine Diskussion der Effizienz dieser Methode verglichen mit konventionellen Supermolekül-Ansätzen kann in Abschnitt 7.4 gefunden werden.

Eine Alternative stellt die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte ρ^{HF} dar. In diesem Fall ist die Prozedur drastisch vereinfacht. Wie für die CC-Dichte wird zunächst die Umgebung und dann eine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt. Jedoch werden keine Amplituden oder Lagrange-Multiplikatoren für die Dichte benötigt, weshalb direkt im Anschluss das FDE-Potential berechnet werden kann. Die Makroiterationen umfassen folglich nur den Hartree-Fock-Teil. Im Anschluss können bei Bedarf direkt Freeze-and-Thaw-Zyklen erfolgen. Wenn Konvergenz oder die festgelegte Anzahl erreicht ist, so werden die CC-Amplituden berechnet. Die mit hohem Rechenaufwand verbundenen CC-Iterationen müssen so also nur einmal durchgeführt werden. Wenn keine Eigenschaften angefordert werden, müssen die Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}_\mu^{(0)}$ nicht berechnet werden. Andernfalls werden diese wie bei einer konventionellen Rechnung im Vorfeld der Berechnung der gewünschten Eigenschaften bestimmt. In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind beide Ansätze ähnlich wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

5.4.1 FDE mit der CC-Dichte

Verwendet man die CC-Dichte für Subsystem I und eine beliebige für Subsystem II, so erhält man die Lagrangefunktion^{43,131}

$$\mathcal{L}^{\text{CC,FDE}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}} + \rho_{\text{II}}] = \mathcal{L}_{\text{CC}}^{\text{I}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}}] + \mathcal{L}^{\text{II}}[\rho_{\text{II}}] + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (5.4.1)$$

Mit der Definition der nicht-relaxierten CC-Lagrangefunktion aus Gl. (5.2.4) kann Gl. (5.4.1) für den nicht-relaxierten Fall geschrieben werden als:

$$\mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert,FDE}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}} + \rho_{\text{II}}] = E^{\text{I,SCF}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}}] + \mathcal{L}^{\text{I},\Delta\text{CC}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}}] + \mathcal{L}^{\text{II}}[\rho_{\text{II}}] + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (5.4.2)$$

Diese Lagrangefunktion muss in der entkoppelten Näherung stationär gegenüber Änderungen in den Lagrange-Multiplikatoren sein. Da E_{int} von der Coupled Cluster-Dichte abhängt, ist die Ableitung des Beitrages nicht gleich null. Die Stationaritätsbedingung lautet:⁴³

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert,FDE}}}{\partial \bar{\mathbf{t}}^{(0)}} = \frac{\partial \mathcal{L}^{\text{I},\Delta\text{RICC2}}}{\partial \bar{\mathbf{t}}^{(0)}} + \frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial \bar{\mathbf{t}}^{(0)}} \stackrel{!}{=} 0. \quad (5.4.3)$$

Die Amplituden werden also in Gegenwart des Wechselwirkungsterms erhalten.¹⁰⁸ Somit sind die Vakuum-Lagrange-Beiträge für FDE mit der CC-Dichte nicht mehr für sich genommen null,

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{I},\Delta\text{RICC2}}}{\partial \bar{t}_\mu^{(0)}} = \Omega_\mu \neq 0. \quad (5.4.4)$$

Folglich verschwinden die Lagrange-Beiträge auch nicht in der Gesamtenergie,¹⁰⁸

$$E_{\text{tot}} = E^{\text{I},\text{SCF}} + \mathcal{L}^{\text{I},\Delta\text{CC}} + E^{\text{II}} + E_{\text{int}}, \quad (5.4.5)$$

$$= E^{\text{I},\text{SCF}} + E^{\text{I},\Delta\text{CC}} + \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \Omega_{\mu_i} + E^{\text{II}} + E_{\text{int}}. \quad (5.4.6)$$

Bis hier handelt es sich bei $E^{\text{I},\Delta\text{CC}}$ und Ω_{μ_i} um die Vakuum-Ausdrücke. Diese werden jedoch in Gegenwart des FDE-Potentials über die Orbitalenergien berechnet, weshalb das Potential wieder subtrahiert werden muss. Folglich erhält man die Lagrangefunktion, hier für FDEu angegeben:¹⁰⁸

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert,FDEu}} &= E^{\text{I},\text{SCF}} + \langle \text{HF} | \left(\hat{\mathcal{H}} + v^{\text{I,emb}} \right) \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) \left(\hat{\mathcal{H}} + v^{\text{I,emb}} \right) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle - \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F}} v_{pq}^{\text{I,emb}} + E_{\text{int}}. \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

Die Wechselwirkungsenergie E_{int} ist aufgrund des nicht-additiven Beitrages, siehe Gl. (4.2.7) und (4.2.9), nicht linear bezüglich der verwendeten Dichten.¹⁸ Da die CC-Dichte von den Lagrange-Multiplikatoren abhängt, ist somit auch die Lagrangefunktion in Gl. (5.4.7) nicht linear bezüglich der Multiplikatoren.¹³¹ Weiterhin sei angemerkt, dass die Berechnung der Lagrange-Multiplikatoren mit FDEu formal nicht zu Stationarität führt.¹³¹

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \bar{\mathbf{t}}} \stackrel{\text{FDEu}}{\approx} \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{t}}} \mathcal{L}_{\text{CC2}}^{\text{I}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC2}}] + \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{t}}} E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{CC2}}, \rho_{\text{II}}] \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.4.8)$$

$$\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \bar{\mathbf{t}}} \stackrel{\text{FT}[n],n>0}{\neq} 0. \quad (5.4.9)$$

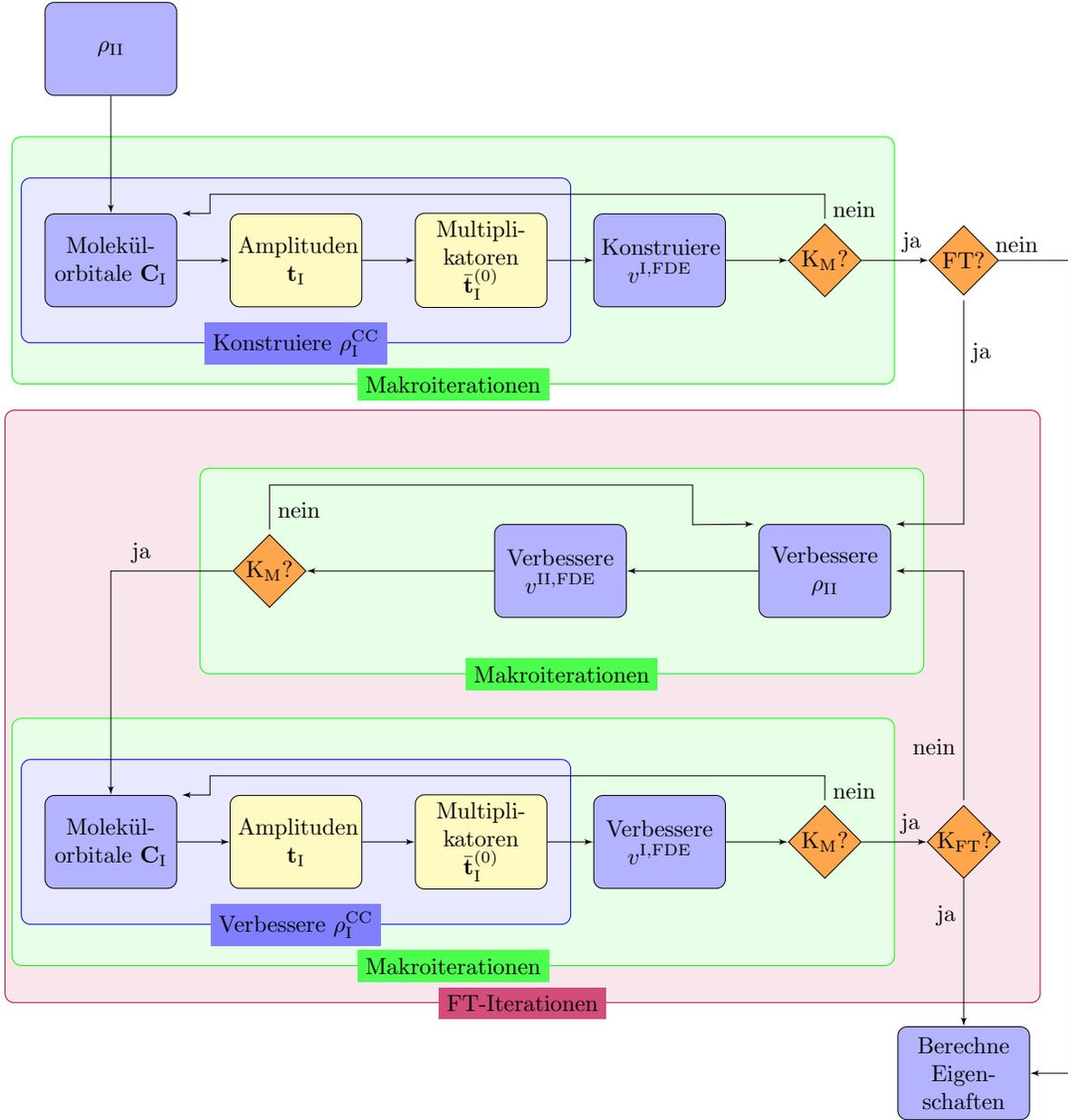


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Freeze-and-Thaw-Iterationen bei Verwendung der CC-Dichte. In der Entscheidung FT? wird kontrolliert, ob FT-Iterationen durchgeführt werden. $K_M?$ bezeichnet die Abfrage, ob die Konvergenzkriterien für die Makroiterationen erreicht wurden. Mit $K_{FT?}$ wird die Konvergenz der FT-Iterationen erfragt. Auf die Darstellung der Mikroiterationen wird an dieser Stelle verzichtet.

5.4.2 FDE mit der HF-Dichte

Wird jedoch die Hartree-Fock-Dichte verwendet, ergibt sich ein anderes Bild.¹³¹ Die zugehörige Lagrangefunktion lautet

$$\mathcal{L}^{\text{CC,FDE}}[\rho_I^{\text{HF}} + \rho_{\text{II}}] = \mathcal{L}_{\text{CC}}^{\text{I}}[\rho_I^{\text{HF}}] + \mathcal{L}^{\text{II}}[\rho_{\text{II}}] + E_{\text{int}}[\rho_I^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}]. \quad (5.4.10)$$

Die Lagrangefunktion in Gl. (5.4.10) ist linear bezüglich der Multiplikatoren, da die Dichte ρ_I^{HF} nicht von diesen abhängt. Die Ableitungen der Wechselwirkungsenergie nach den Amplituden sowie den Multiplikatoren sind somit null,⁹⁰

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}} E_{\text{int}}[\rho_I^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{t}} E_{\text{int}}[\rho_I^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}] = 0, \quad (5.4.11)$$

da

$$\frac{\partial \rho_I^{\text{HF}}}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\partial \rho_I^{\text{HF}}}{\partial \mathbf{t}} = 0. \quad (5.4.12)$$

Anders als bei der Verwendung der CC-Dichte tauchen keine Lagrange-Terme in der Gesamtenergie auf. Man erhält wie im konventionellen Fall:

$$\frac{\partial \mathcal{L}^{\text{I}, \Delta \text{RICC2}}}{\partial \bar{t}_\mu^{(0)}} = \Omega_\mu = 0. \quad (5.4.13)$$

Die FDE-Beiträge werden jedoch als Störung zur Energie (engl. *perturbation-to-the-energy*, kurz PTE) über die Orbitalenergien wieder eingeführt, weshalb man als Lagrangefunktion¹³¹

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{CC:unrelaxiert, FDEu}} &= E^{\text{I,SCF}} + \langle \text{HF} | \left(\hat{\mathcal{H}} + v^{\text{I,emb}} \right) \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) \left(\hat{\mathcal{H}} + v^{\text{I,emb}} \right) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle + E_{\text{int}} \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

erhält. Ω in Gl. (5.4.13) ist also in diesem Ansatz nicht mehr identisch mit dem Vakuum-Fall, man erhält

$$\sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} \langle \mu_i | \exp(-\hat{T}) \left(\hat{\mathcal{H}} + v^{\text{I,emb}} \right) \exp(\hat{T}) | \text{HF} \rangle. \quad (5.4.15)$$

Die gleiche Strategie wird auch zur Berechnung der Anregungsenergien verwendet. Für die FDEu-CC-Jacobimatrix aus Gl. (4.3.22) hat die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte zur Folge, dass keine FDEu-Kern-Beiträge auftreten. Über die Orbitalenergien taucht jedoch auch hier das FDE-Potential als Störung auf.

Die Genauigkeit und Effizienz dieser Näherung wird in Abschnitt 9.1 untersucht. Weiterhin befindet sich in Abschnitt 9.2.2, Tabelle 9.7 ein weiterer Vergleich beider Dichten.

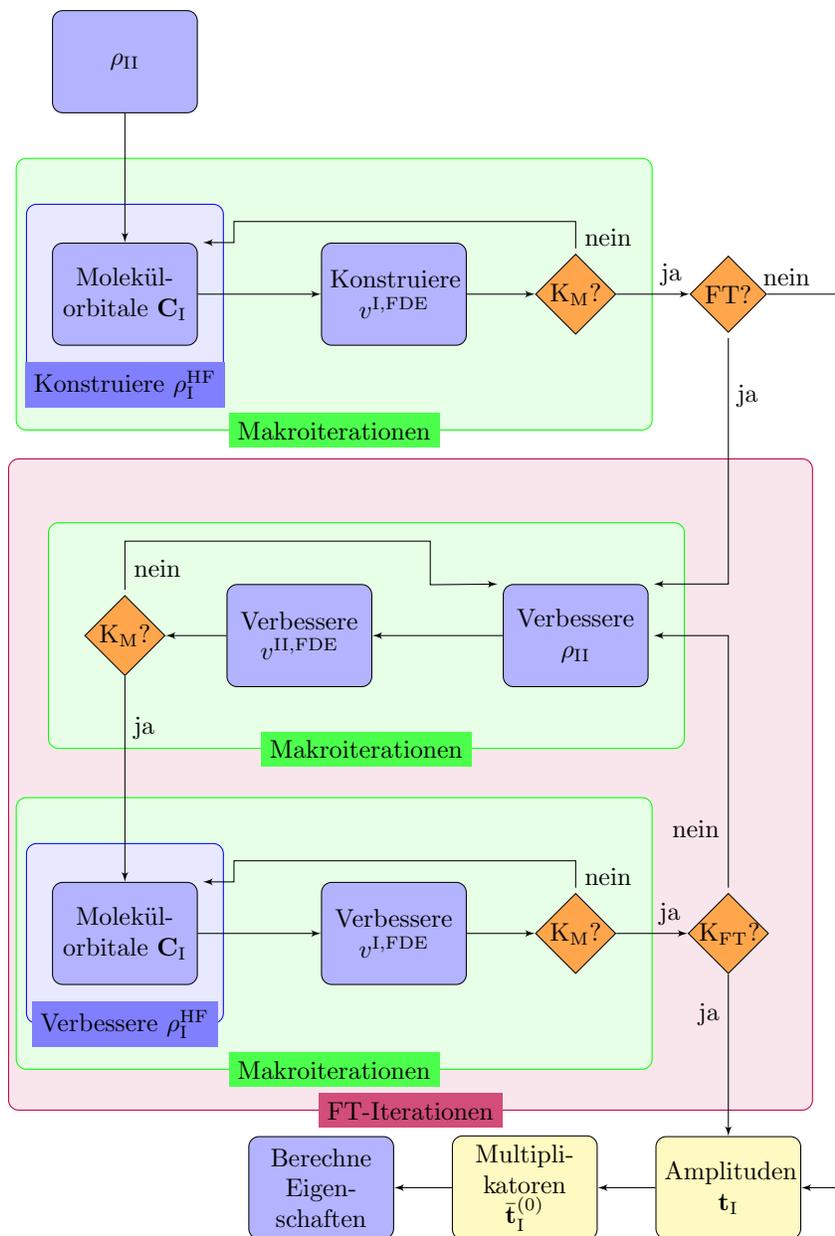


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Freeze-and-Thaw-Iterationen bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte. In der Entscheidung FT? wird kontrolliert, ob FT-Iterationen durchgeführt werden. $K_M?$ bezeichnet die Abfrage, ob die Konvergenzkriterien für die Makroiterationen erreicht wurden. Mit $K_{FT}?$ wird die Konvergenz der FT-Iterationen erfragt. Die Berechnung der Multiplikatoren erfolgt nur, wenn diese für die Berechnung von Eigenschaften benötigt werden. Auf die Darstellung der Mikroiterationen wird an dieser Stelle verzichtet.

5.5 Kerngradienten für angeregte Zustände mit RICC2

Die nicht-relaxierte RICC2-Lagrangefunktion für angeregte Zustände lautet:^{11,48}

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,unrelaxiert}} &= E^{\text{SCF}} + E^{\Delta\text{RICC2}} + \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i} \Omega_i + \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\mu_i, \nu_i} \bar{E}_{\mu_i} A_{\mu_i, \nu_j} E_{\nu_j} \\ &+ \omega \left(1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{E}_{\mu_i} E_{\mu_i} \right). \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

$E^{\Delta\text{RICC2}}$ ist der Korrelations-Beitrag zur Grundzustandsenergie. Gl. (5.5.1) unterscheidet sich von Gl. (5.2.4) zum einen durch die Addition der Anregungsenergien und der Biorthonormalitätsbedingung für die Anregungsvektoren⁴⁸ und zum anderen durch die Verwendung der Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$ für den angeregten Zustand. Das Vorgehen zur Berechnung letzterer soll nun kurz dargestellt werden.

Die Lagrangefunktion aus Gl. (5.5.1) muss stationär gegenüber Änderung der Amplituden sein. Aufgrund der zusätzlichen Terme ist dies nicht mehr alleine durch die Grundzustands-Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}^{(0)}$ gegeben. Die Ableitung der Lagrangefunktion nach den Amplituden lautet für angeregte Zustände:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,unrelaxiert}}}{d\mathbf{t}_{\nu_j}} = \boldsymbol{\eta}_{\nu_j} + \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i} A_{\mu_i \nu_j} + \sum_{k,l=1}^2 \sum_{\kappa_k, \lambda_l} \bar{E}_{\kappa_k} \frac{\partial A_{\kappa_k, \lambda_l}}{\partial t_{\nu_j}} E_{\lambda_l}. \quad (5.5.2)$$

Gl. (5.5.2) lässt sich in den Grundzustandsbeitrag mit den Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$ und den Anregungsbeitrag mit den Multiplikatoren $\bar{\mathbf{N}}$ zerlegen,⁴²

$$\sum_i \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i}^{(0)} A_{\mu_i \nu_j} = \boldsymbol{\eta}_{\nu_j}, \quad (5.5.3)$$

$$\sum_i \sum_{\mu_i} \bar{N}_{\mu_i} A_{\mu_i \nu_j} = \sum_{k,l=1}^2 \sum_{\kappa_k, \lambda_l} \bar{E}_{\kappa_k} B_{\kappa_k, \lambda_l, \nu_j} E_{\lambda_l}, \quad (5.5.4)$$

$$\bar{\mathbf{t}} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)} + \bar{\mathbf{N}}, \quad (5.5.5)$$

$$\frac{\partial A_{\kappa_k, \lambda_l}}{\partial t_{\nu_j}} = B_{\kappa_k, \lambda_l, \nu_j}. \quad (5.5.6)$$

Gl. (5.5.4) ist identisch mit Gl. (2.2.19). Eine Strategie zur Lösung von Gl. (5.5.5) kann beispielsweise in Referenz 42 gefunden werden. Nun kann die relaxierte Lagrangefunktion in Analogie zu der des Grundzustands in Gl. (5.2.12) aufgestellt werden,⁴⁸

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC2,exc}} &= E^{\text{SCF}} + E^{\Delta\text{RICC2}} + \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i} \Omega_i + \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\mu_i, \nu_i} \bar{E}_{\mu_i} A_{\mu_i, \nu_j} E_{\nu_j} \\ &+ \omega \left(1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{E}_{\mu_i}^f E_{\mu_i}^f \right) + \sum_{\mu_0} \bar{\kappa}_{\mu_0} F_{\mu_0} \end{aligned} \quad (5.5.7)$$

$$\begin{aligned} &= E^{\text{SCF}} + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F},\xi} + D_{pq}^{\text{F},\text{A}} + D_{pq}^{\kappa}) F_{pq} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \left(\tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},\xi} + \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},\text{A}} \right) (pq|rs)_{\text{DF}}. \end{aligned} \quad (5.5.8)$$

Folgt man den Formulierungen von Hättig und Köhn⁴⁸, so können sowohl die relaxierten Dichten als auch die Gradienten des angeregten Zustands mit den gleichen Programmabschnitten wie für den Grundzustand berechnet werden. Die Ein-Elektronen-Dichtematrix, die die Korrelationsbeiträge enthält, wird hierbei in zwei Teile aufgeteilt: $\mathbf{D}^{\text{F},\xi}$ und $\mathbf{D}^{\text{F},\text{A}}$, wobei letztere alle Beiträge der Anregungsvektoren beinhaltet.⁴⁸ Die Zwei-Elektronen-Dichtematrix setzt sich auf gleiche Weise aus den Beiträgen $\mathbf{d}^{\text{F},\xi}$ und $\mathbf{d}^{\text{F},\text{A}}$ zusammen. Die ξ -Dichten lauten:⁴⁸

$$\begin{aligned} D_{pq}^{\text{F},\xi} &= \langle \text{HF} | [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_1] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | \exp(-\hat{T}_1) \hat{E}_{pq} \exp(\hat{T}_1) + [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [\hat{E}_{pq}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle , \end{aligned} \quad (5.5.9)$$

sowie

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep},\xi} &= \langle \text{HF} | [[\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] + [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_1} \bar{t}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_1] + [\hat{e}_{pqrs}, \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle \\ &+ \sum_{\mu_2} \bar{t}_{\mu_2} \langle \mu_2 | \hat{e}_{pqrs} | \text{HF} \rangle . \end{aligned} \quad (5.5.10)$$

Aus den ξ -Dichten können die Grundzustands-Korrelationsbeiträge erhalten werden, wenn man $\bar{\mathbf{t}} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)}$ setzt. Die A -Dichten sind:⁴⁸

$$\begin{aligned} D_{pq}^{\text{F},\text{A}} &= \sum_{\mu_1 \nu_1} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [\hat{E}_{pq}, \hat{E}_{\nu_1}] + [[\hat{E}_{pq}, \hat{E}_{\nu_1}], \hat{T}_1] | \text{HF} \rangle E_{\nu_1} \\ &+ \sum_{\mu_1 \nu_2} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [\hat{E}_{pq}, \hat{e}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle E_{\nu_2} + \sum_{\mu_2 \nu_2} \bar{E}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [\hat{E}_{pq}, \hat{e}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle E_{\nu_2} , \end{aligned} \quad (5.5.11)$$

sowie

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{nsep},\text{A}} &= \sum_{\mu_1 \nu_1} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [\hat{e}_{pqrs}, \hat{E}_{\nu_1}] + [[\hat{e}_{pqrs}, \hat{E}_{\nu_1}], \hat{T}_2] | \text{HF} \rangle E_{\nu_1} \\ &+ \sum_{\mu_1 \nu_2} \bar{E}_{\mu_1} \langle \mu_1 | [\hat{e}_{pqrs}, \hat{e}_{\nu_2}] | \text{HF} \rangle E_{\nu_2} + \sum_{\mu_2 \nu_1} \bar{E}_{\mu_2} \langle \mu_2 | [\hat{e}_{pqrs}, \hat{E}_{\nu_1}] | \text{HF} \rangle E_{\nu_1} . \end{aligned} \quad (5.5.12)$$

Explizite Ausdrücke für die Ein-Elektronen-Dichtematrizen sind in Abschnitt A.2 zu finden. Für die weiteren Überlegungen sollen die unrelaxierten Korrelationsbeiträge zur Ein-Elektronen-Dichtematrix in $\mathbf{D}^{\text{F},\text{ex}}$ und die gesamte relaxierte Ein-Elektronen-Dichtematrix in \mathbf{D}^{eff} zusammengefasst werden,

$$\mathbf{D}^{\text{F},\text{ex}} = \mathbf{D}^{\text{F},\xi} + \mathbf{D}^{\text{F},\text{A}} , \quad (5.5.13)$$

$$\mathbf{D}^{\text{eff}} = \mathbf{D}^{\text{SCF}} + \mathbf{D}^{\text{F},\text{ex}} + \mathbf{D}^{\kappa} . \quad (5.5.14)$$

Die Z -Vektor-Gleichung kann nun vollkommen analog zu den Grundzustandsgleichungen aufgeschrieben werden. Die entsprechenden linken Seiten sind für angeregte Zustände identisch mit

dem Grundzustand, siehe Gl. (5.2.16) und Gl. (5.2.21). Die rechte Seite der Z-Vektor-Gleichung für die eingefroren-aktiven Rotationen erhält man:⁹⁰

$$\eta_{iJ^*}^{\text{RHS,exc}} = \sum_{x=a,b,c} \left[\left(\xi H_{iJ^*}^{(x)} + \xi \Omega_{J^*i}^{(x),xi} \right) + \left({}^A H_{iJ^*}^{(x)} + {}^A \Omega_{J^*i}^{(x)} \right) \right]. \quad (5.5.15)$$

Die Definitionen von \mathbf{H} und $\mathbf{\Omega}$ können in Abschnitt A.3 oder in Referenz 48 gefunden werden. Die rechte Seite der besetzt-virtuellen Rotationen ist:⁴⁸

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS,exc}} &= \frac{1}{2} (D_{aI}^{\text{F,ex}} + D_{Ia}^{\text{F,ex}}) (\epsilon_I - \epsilon_a) - \frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,ex}} + D_{qp}^{\text{F,ex}}) A_{pqaI}^{(\kappa)} \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^{\kappa} A_{kL^*Ia}^{(\kappa)} + \sum_{x=a,b,c} \left[\left(\xi H_{aI}^{(x)} - \xi \Omega_{aI}^{(x)} - \xi H_{Ia}^{(x)} + \xi \Omega_{Ia}^{(x)} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left({}^A H_{aI}^{(x)} - {}^A \Omega_{aI}^{(x)} - {}^A H_{Ia}^{(x)} + {}^A \Omega_{Ia}^{(x)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.5.16)$$

Erweiterung der RICC2-Z-Vektor-Gleichungen auf FDEu mit der Hartree-Fock-Dichte

Im folgenden Abschnitt soll für die Dichte des aktiven Subsystems die Hartree-Fock-Dichte ρ^{HF} verwendet werden. Die unrelaxierte FDEu-Lagrangefunktion angeregter Zustände für RICC2 lautet:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,unrelaxiert,FDEu}} &= E^{\text{SCF}} + E^{\Delta\text{RICC2}} + \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{t}_{\mu_i} \Omega_i + \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\mu_i, \nu_j} \bar{E}_{\mu_i} A_{\mu_i, \nu_j} E_{\nu_j} \\ &\quad + \omega \left(1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu_i} \bar{E}_{\mu_i} E_{\mu_i} \right) + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}]. \end{aligned} \quad (5.5.17)$$

Die Stationarität bezüglich \mathbf{t} und somit die Bestimmung der Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}$ erfolgt über die Ableitung wie in Gl. (5.5.2). Da nach Gl. (5.4.11) und (5.4.12) die Ableitung von ρ^{HF} und E_{int} null ist, erhält man für den FDE-Fall die identischen Gleichungen zur Bestimmung von $\bar{\mathbf{N}}$ wie für den konventionellen Supermolekül-Ansatz in Gl. (5.5.2) und (5.5.5).

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,unrelaxiert,FDEu}}}{d\mathbf{t}_{\nu_j}} = \boldsymbol{\eta}_{\nu_j} + \sum_i \sum_{\mu_i} \bar{\mathbf{t}}_{\mu_i} A_{\mu_i \nu_j} + \sum_{k,l=1}^2 \sum_{\kappa_k, \lambda_l} \bar{E}_{\kappa_k} \frac{\partial A_{\kappa_k, \lambda_l}}{\partial t_{\nu_j}} E_{\lambda_l} \quad (5.5.18)$$

$$\sum_i \sum_{\mu_i} \bar{\mathbf{N}}_{\mu_i} A_{\mu_i \nu_j} = \sum_{k,l=1}^2 \sum_{\kappa_k, \lambda_l} \bar{E}_{\kappa_k} B_{\kappa_k, \lambda_l, \nu_j} E_{\lambda_l}. \quad (5.5.19)$$

Wie bereits bei der Energieberechnung ist das FDE-Potential über die Orbitalenergien enthalten, jedoch sind keine weiteren Terme erforderlich, wenn die Hartree-Fock-Dichte verwendet wird.^{90,131} Neben der so vereinfachten und effizienten Berechnung der Multiplikatoren $\bar{\mathbf{N}}$ ist hier ein weiterer Vorteil der HF-Dichte zu erwähnen: Die Implementierung des CC-FDEs ist nicht abhängig von der verwendeten CC-Variante. Bei Verwendung der HF-Dichte ist also für die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände nur die Implementierung der CC-Methode selbst notwendig, wenn eine Implementierung von FDEu-Multiplikatoren bereits vorliegt. Dies gilt auch für relaxierte Eigenschaften und Kerngradienten.

Die relaxierte FDEu-Lagrangefunktion ist nun gegeben als:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,FDEu}} &= E^{\text{SCF}} + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,ex}} + D_{pq}^{\kappa}) (F_{pq} + v_{pq}^{\text{I,emb}}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \left(\tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},\xi} + \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},A} \right) (pq|rs)_{\text{DF}} + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}], \end{aligned} \quad (5.5.20)$$

wobei auch hier wie bereits für die FDEu-TDA-Lagrangefunktion das FDE-Potential zur Fock-Matrix addiert wird. Es sei angemerkt, dass man die Gleichung für den Grundzustand mit RICC2 passend zu der SCF-Dichte erhält, wenn man $\bar{\mathbf{t}} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)}$ setzt und die A -Dichten ignoriert,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{RICC2,FDEu}} &= E^{\text{SCF}} + \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F}} + D_{pq}^{\kappa}) (F_{pq} + v_{pq}^{\text{I,emb}}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep}} (pq|rs)_{\text{DF}} + E_{\text{int}}[\rho_{\text{I}}^{\text{HF}}, \rho_{\text{II}}]. \end{aligned} \quad (5.5.21)$$

Gl. (5.5.21) ist nicht identisch mit Gl. (5.2.24), die für die CC-Dichte aufgestellt wurde. Bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte wird der FDE-Beitrag zu den Orbitalenergien als Störung betrachtet, siehe Gl. (5.4.14). Somit wird hier das FDE-Potential auch mit der Dichtematrix D_{pq}^{F} multipliziert. Für die Verwendung der CC-Dichte sind die Korrelationsbeiträge identisch mit dem konventionellem RICC2, weshalb der Beitrag des FDE-Potentials zur Korrelations-Dichtematrix wieder subtrahiert wurde.

Im Folgenden soll die Ableitung nach den Orbitalrotationen und die Bestimmung der Orbitalrotations-Multiplikatoren durch die Z-Vektor-Methode vorgestellt werden. Die beiden linken Seiten der Z-Vektor-Gleichungen sind identisch mit denen des Grundzustands in Gl. (5.2.26) und (5.2.27). Ebenfalls identisch mit dem Grundzustand sind keine FDE-Beiträge zu der rechten Seite der eingefroren-aktiven Rotationen zu berücksichtigen. Die rechte Seite der besetzt-virtuellen Rotationen lautet⁹⁰

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS,exc,FDEu}} &= \eta_{Ia}^{\text{RHS,exc}} - \frac{1}{4} \sum_{kL^*} D_{kL^*}^{\kappa} 2(kL^*|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ia) \\ &- \frac{1}{4} \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,ex}} 2(pq|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ia). \end{aligned} \quad (5.5.22)$$

RICC2-Kerngradienten angeregter Zustände

Die Ableitung von Gl. (5.5.8) nach den Kernkoordinaten kann analog zum Grundzustand formuliert werden,⁴⁸

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2,exc}}}{d\vec{X}} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\text{eff}} h_{\mu\nu}^{[\vec{X}]} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda} d_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{sep,ex}} (\mu\nu|\kappa\lambda)^{[\vec{X}]} \\ &+ \sum_{\mu\nu P} \Delta_{\mu\nu}^{P,\text{ex}} (\mu\nu|P)^{[\vec{X}]} - \sum_{RS} \gamma_{RS}^{\text{ex}} V_{RS}^{[\vec{X}]} \\ &- \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff,ex}} S_{pq}^{[\vec{X}]} . \end{aligned} \quad (5.5.23)$$

Es sei hier noch einmal auf die Ähnlichkeit von Gl. (5.5.23) und Gl. (5.2.56) hingewiesen. Die effektive Fock-Matrix des angeregten Zustands setzt sich dabei zusammen aus⁴⁸

$$F_{pq}^{\text{eff,ex}} \leftarrow \frac{1}{2}(D_{pq}^{\text{eff}} + D_{qp}^{\text{eff}})\epsilon_p + \frac{1}{2} \sum_{x=a,b,c} \{ \xi H_{pq}^{(x)} + \xi \Omega_{pq}^{(x)} + {}^A H_{pq}^{(x)} + {}^A \Omega_{pq}^{(x)} \}, \quad (5.5.24)$$

$$F_{Ip}^{\text{eff,ex}} \leftarrow \sum_{rs} (D_{rs}^{\text{F,ex}} + D_{rs}^{\kappa}) A_{rsIp}^{(\kappa)}. \quad (5.5.25)$$

Der Vollständigkeit wegen seien auch noch $\Delta^{P,\text{ex}}$ und γ^{ex} angegeben,

$$\Delta_{\mu\nu}^{P,\text{ex}} = \sum_{pq} \Lambda_{\mu p}^p \Lambda_{\nu q}^h \sum_{rsQ} \left(\tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},\xi} + \tilde{d}_{pqrs}^{\text{insep},A} \right) (rs|Q) V_{PQ}^{-1}, \quad (5.5.26)$$

$$\gamma_{RS}^{\text{ex}} = \sum_{\mu\nu P} \Delta_{\mu\nu}^{R,\text{ex}} (P|\mu\nu) V_{PS}^{-1}. \quad (5.5.27)$$

RICC2-Gradienten angeregter Zustände für FDEu mit der Hartree-Fock-Dichte

Die FDE-Beiträge zu den Kerngradienten werden folglich gegenüber dem Grundzustand mit der CC2-Dichte in Gl. (5.2.62) um die Ableitung von $\sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,ex}} v_{pq}^{\text{I,emb}}$ ergänzt,⁹⁰

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}^{\text{RICC2,exc,FDEu}}}{d\vec{\mathbf{X}}} &= \frac{\partial \mathcal{L}^{\text{RICC2,exc}}}{\partial \vec{\mathbf{X}}} - \sum_{pq} F_{pq}^{\text{eff,emb}} S_{pq}^{[\vec{\mathbf{X}}]} \\ &+ \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\mathbf{X}}} E_{\text{nn}}^{\text{I,II}} \right) + \int \rho_{\text{II}}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{\mathbf{X}}} v_{\text{nn}}^{\text{I}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_{pq} D_{pq}^{\text{eff}} \langle p | v^{\text{I,FDE:coul}} | q \rangle^{[\vec{\mathbf{X}}]} + 2 \sum_{pq} D_{pq}^{\text{SCF}} \langle p^{[\vec{\mathbf{X}}]} | v^{\text{I,FDE:xck}} | q \rangle \\ &+ \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,ex}} + D_{pq}^{\kappa}) \langle p | v^{\text{I,FDE}} | q \rangle^{[\vec{\mathbf{X}}]}. \end{aligned} \quad (5.5.28)$$

Die Beiträge zu der effektiven Fock-Matrix sind entsprechend

$$F_{Ip}^{\text{eff,emb}} \leftarrow \sum_{rs} (D_{rs}^{\text{F,ex}} + D_{rs}^{\kappa}) (rs | w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}} | Ip). \quad (5.5.29)$$

6. Implementierung

Die Implementierung der relaxierten Eigenschaften und Kerngradienten erfolgte in dem KOALA-Programm^{23,30}. Hierbei konnte zum Teil auf bereits bestehende Strukturen zurückgegriffen werden. Die Strukturen zur Berechnung von RICC2-Gradienten für den Grundzustand sowie DFT-in-DFT-Gradienten (ebenfalls für den Grundzustand) waren bereits vorhanden. Zur Berechnung unrelaxierter Dichten angeregter Zustände konnte die bestehende Implementierung von Oszillatorstärken ausgenutzt werden, hierbei müssen die Lagrange-Multiplikatoren prinzipiell nur mit den linken Anregungsvektoren ersetzt werden.

Die Strukturen zur Bestimmung der Orbitalrotationsparameter und somit zur Berechnung relaxierter Dichten wurden in dieser Arbeit grundlegend überarbeitet. Hierzu wurde ein Ansatz gewählt, bei dem die Berechnung sämtlicher relaxierter Dichten für Grund- und angeregte Zustände über die gleichen Routinen möglich ist. Die Implementierung ist in der Lage die Orbitalrotationsparameter für die Density-Fitting-Variante der Methoden MP2, CC2, ADC(2), CIS, CIS(D_∞) und TDA mit Dichtefunktionalen vom Typ LDA, GGA, Hybrid und CAM mit und ohne FDE-Beiträge zu berechnen, wobei die bereits vorhandenen Routinen für die relaxierte RICC2-Grundzustandsdichte ersetzt wurden. Für TDA sind sowohl Singulett- als auch Triplett-Anregungen verfügbar. Die Implementierung nutzt dabei LAPACK-Routinen¹³² für Matrix- und Vektoroperationen sowie eine OpenMP-Parallelisierung.

Weiterhin wurde die D3-Korrektur von Grimme^{133,134} für DFT und den Wechselwirkungsterm von FDE sowie zugehörige Gradienten implementiert. Ebenfalls neu ist die Möglichkeit bei Verwendung einer wellenfunktionsbasierten Methode die Hartree-Fock-Dichte für die Beschreibung des FDE-Potentials auszuwählen, wobei hierzu die Berechnung des Potentials im Programmcode direkt nach der Hartree-Fock-Rechnung erfolgen muss. Basierend auf diesem Ansatz wurden die relaxierten Dichten und Gradienten wellenfunktionsbasierter Methoden angeregter Zustände mit FDE implementiert. Darüber hinaus wurden Beiträge zu der Implementierung von Gradienten für das conductor-like screening model (COSMO)¹³⁵ für angeregte Zustände geleistet, siehe Referenz 136.

In diesem Kapitel wird die Berechnung der relaxierten Dichten und die Implementierung der dritten Ableitungen der Austausch-Korrelationsenergie vorgestellt und auf die Berechnung der Gradienten eingegangen.

6.1 Die Berechnung relaxierter Dichten in KOALA

Die in dieser Arbeit entworfene Unteroutine zur Berechnung der relaxierten Dichte liefert vier Größen, nämlich die orbitalrelaxierte Dichte selbst, die effektive Fock-Matrix, das Drei-Index-Intermediat Δ und das relaxierte Dipolmoment. Letzteres nimmt sehr wenig Rechenzeit in Anspruch, weshalb es bei der Berechnung der relaxierten Dichte stets mitberechnet wird. Die orbitalrelaxierte (oder effektive) Ein-Teilchen-Dichtematrix setzt sich aus den Lagrange-Multiplikatoren für Orbitalrotationen $\bar{\kappa}$ für besetzt-virtuelle und eingefroren-aktive Rotationen, den unrelaxierten Korrelationsdichten sowie der Hartree-Fock-Dichte zusammen, siehe Gl. (5.5.14). Hierbei sind die Parameter für eingefroren-virtuelle Rotationen insofern optional, als dass die Frozen-Core-Näherung nicht verwendet werden muss. Außerdem wird die effektive Fock-Matrix und Δ nur für die Berechnung von Gradienten benötigt. Das Vorgehen zur Berechnung der rechten Seite der Z-Vektorgleichung in Gl. 5.2.8 soll nun skizziert werden.

Die Prozedur beginnt mit dem Einlesen der Amplituden, Lagrange-Multiplikatoren und Anregungsvektoren für Einfachanregungen, insofern diese für die jeweilige Methode existieren. Aufgrund der kleinen Dimension ($N_{\text{occ,aktiv}} \cdot N_{\text{vir}}$) sollen diese im Hauptspeicher gehalten werden. $N_{\text{occ,aktiv}}$ ist die Anzahl der aktiven besetzten Molekülorbitale, N_{vir} die Anzahl der virtuellen Molekülorbitale. Allgemein können Ein- und Zwei-Index-Größen vollständig im Hauptspeicher abgelegt werden. Für Drei-Index-Größen ist dies in der Regel nicht möglich, diese werden auf die Festplatte geschrieben und von dort bei Bedarf eingelesen. Die Vektoren für Doppelanregungen werden für die Berechnung von relaxierten Eigenschaften mit KOALA nicht on-the-fly erzeugt, weshalb auch diese stets von der Festplatte eingelesen werden müssen. Für Anregungsenergien und unrelaxierte Eigenschaften ist jedoch eine direkte Implementierung der Doppelanregungs-Vektoren verfügbar.

Weiterhin müssen die (unrelaxierten) Ein-Elektronen-Dichten \mathbf{D}^{F} bereitgestellt werden (siehe Gl. 5.2.13, Gl. 5.3.5, Gl. 5.5.9, Gl. 5.5.11 und Anhang A.2). Auch diese stellen keine großen Anforderungen an den Speicherplatz ($N_{\text{occ+vir}} \cdot N_{\text{occ+vir}}$) und werden im Hauptspeicher belassen. Daraufhin erfolgt die Berechnung von $\eta_{i,J^*}^{\text{RHS}}$ sowie der Teile von η_{Ia}^{RHS} , die nicht von den Multiplikatoren für eingefroren-aktive Rotationen abhängen. Hierzu wird beispielsweise für RICC2 Gl. (5.5.22), siehe auch Gl. (5.5.16), umgeschrieben zu

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2}} = \eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2,(a)}} + \eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2,(b)}}, \quad (6.1.1)$$

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2,(a)}} = \frac{1}{2}(D_{aI}^{\text{F,ex}} + D_{Ia}^{\text{F,ex}})(\epsilon_I - \epsilon_a) + \sum_{x=a,b,c} \left(H_{aI}^{(x)} - \Omega_{aI}^{(x)} - H_{Ia}^{(x)} + \Omega_{Ia}^{(x)} \right), \quad (6.1.2)$$

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2,(b)}} = -\frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,ex}} + D_{qp}^{\text{F,ex}} + D_{pq}^{\kappa^*}) \left(A_{pqaI}^{(\kappa)} + 2(pq|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ia) \right), \quad (6.1.3)$$

oder für FDE-TDA, siehe auch Gl. (5.3.16) und Gl. (5.3.24)

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA}} = \eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(a)}} + \eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(b)}}, \quad (6.1.4)$$

$$\eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(a)}} = \sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{bj,ck}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{aI}} R_k^c, \quad (6.1.5)$$

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(b)}} &= -\frac{1}{4} \sum_{pq} (D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{qp}^{\text{F,A}} + D_{pq}^{\kappa^*}) \left(A_{pqaI}^{(\kappa)} + 2(pq|w_{\text{xc}}|Ia) \right. \\ &\quad \left. + 2(pq|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|Ia) \right), \end{aligned} \quad (6.1.6)$$

mit \mathbf{D}^{κ^*} als Matrix der Multiplikatoren für eingefroren-aktive Rotationen. In gleicher Weise werden Beiträge von H und Ω sowie $\sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{bj,ck}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{\mu}} R_k^c$ für die Konstruktion der effektiven Fock-Matrix verwendet. Durch die Aufteilung müssen die Intermediate H und Ω beziehungsweise $\sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{bj,ck}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{\mu}} R_k^c$ nur einmal berechnet werden. Hierbei sei angemerkt, dass die Berechnung der Kern-Beiträge in der Atomorbital-Basis erfolgt und auch so auf der Festplatte abgespeichert wird. Inklusive Beiträge der Fock-Matrix werden folgende Kern-Beiträge aus $\sum_{jb,kc} R_j^b \frac{\partial G_{bj,ck}^{\text{FDEu}}}{\partial \kappa_{\mu}} R_k^c$ benötigt:

$$\eta_{iJ^*}^{\text{RHS,TDA}} \leftarrow 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (J^*b|w_{\text{xc}}|ck) R_k^c + 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (J^*b|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c, \quad (6.1.7)$$

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA}} &\leftarrow 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (ab|w_{\text{xc}}|ck) R_k^c + 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (ab|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c \\ &\quad - 2 \sum_{j,c,k} R_j^a (jI|w_{\text{xc}}|ck) R_k^c + 2 \sum_{b,c,k} R_j^a (jI|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c, \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

$$F_{ip}^{\text{eff}} \leftarrow 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (pb|w_{\text{xc}}|ck) R_k^c + 2 \sum_{b,c,k} R_i^b (pb|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c, \quad (6.1.9)$$

$$F_{ap}^{\text{eff}} \leftarrow 2 \sum_{j,c,k} R_j^a (jp|w_{\text{xc}}|ck) R_k^c + 2 \sum_{b,c,k} R_j^a (jp|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c. \quad (6.1.10)$$

Berechnet wird, beispielsweise für den FDE-Beitrag,

$$x_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda} D_{\kappa\lambda}^R (\mu\nu|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|\kappa\lambda), \quad (6.1.11)$$

$$D_{\kappa\lambda}^R = \sum_{b,i} C_{\kappa b} C_{\lambda i} R_i^b. \quad (6.1.12)$$

$x_{\mu\nu}$ wird hierbei nur einmal berechnet, alle in Gl. (6.1.10) verwendeten Beiträge lassen sich daraus konstruieren. So kann beispielsweise der FDE-Term aus Gl. 6.1.7 berechnet werden durch

$$2 \sum_{b,c,k} R_i^b (J^*b|w_{\text{emb:xck}}^{\text{I}}|ck) R_k^c = 2 \sum_b R_i^b \sum_{\mu,\nu} C_{\mu J^*} C_{\nu b} x_{\mu\nu}. \quad (6.1.13)$$

Ebenfalls implementiert ist die Möglichkeit die Austausch-Korrelations-Kern-Beiträge zu der Jacobi-Matrix in Gl. (3.3.9) zu vernachlässigen um Rechenzeit zu sparen. Als Konsequenz entfallen die Terme in Gl. (6.1.10) sowie der Beitrag aus der dritten Ableitung $2 \sum_{jb,kc} g_{Ia,jb,kc}^{\text{xc}} R_j^b R_k^c$.

Diese Näherung ist sowohl für konventionelles TDA als auch für FDE für Eigenschaften und Gradienten verfügbar.

Weiterhin ist die sogenannte ALDA-Näherung (adiabatic LDA)^{137,138} für Eigenschaften verfügbar, bei der die Kernbeiträge mit dem LDA-Funktional berechnet werden.

Nach Konstruktion der Intermediate H und Ω sowie der Kernbeiträge ist $\eta_{Ia}^{\text{RHS,RICC2,(a)}}$ sowie $\eta_{i,J^*}^{\text{RHS}}$ vollständig. Anschließend erfolgt das Lösen der Z -Vektorgleichungen für eingefroren-aktive Rotationen mit der Methode von Davidson.¹²⁴

Nun kann auch der von den Parametern für die eingefroren-aktiven Rotationen abhängige Term $\eta_{Ia}^{\text{RHS,(b)}}$ berechnet und so die vollständige rechte Seite für besetzt-virtuelle Rotationen erhalten werden. Hierauf wird in Abschnitt 6.1.2 näher eingegangen. Das Lösen der Z -Vektor-Gleichungen für besetzt-virtuelle Rotationen durch den gleichen Davidson-Solver schließt die Konstruktion der relaxierten Dichte ab. Mit dieser wird nun das orbitalrelaxierte Dipolmoment des jeweiligen elektronischen Zustands berechnet.

Das so erhaltene relaxierte Dipolmoment wurde mit dem numerischen Dipolmoment verglichen, um die korrekte Implementierung der relaxierten Dichte sicherzustellen. Für konventionelles RICC2 oder ADC(2) erfolgte ein direkter Vergleich mit dem TURBOMOLE-Programm.

Die relaxierte Dichte wird auf die Festplatte geschrieben, um bei der Berechnung der Kerngradienten verwendet werden zu können. Die Terme der effektiven Fock-Matrix, die von den Multiplikatoren der besetzt-virtuellen Rotation abhängen, können nun konstruiert werden, beispielsweise in Gl. (5.3.28) und (5.3.29):

$$F_{pq}^{\text{eff}} \leftarrow \frac{1}{2}(D_{pq}^{\kappa} + D_{qp}^{\kappa})\varepsilon_p, \quad (6.1.14)$$

$$F_{Ip}^{\text{eff}} \leftarrow \frac{1}{2} \sum_{rs} (D_{rs}^{\kappa} + D_{sr}^{\kappa}) A_{rs,Ip}^{(\kappa)}. \quad (6.1.15)$$

6.1.1 Berechnung der Intermediate H und Ω

Zur effizienten Berechnung der mit der nicht-separierbaren Zwei-Elektronen-Dichte kontrahierten RI-Integrale in RICC2 wurden von Köhn und Hättig eine Reihe von Intermediate identifiziert. Endprodukt dieser Vorgehensweise sind die Intermediate Ω und H , die beispielsweise direkt zu der rechten Seite der Z -Vektor-Gleichung addiert werden können, siehe Gl. (5.2.20).^{48,115} Hierbei sind die Intermediate in ξ - und A -Intermediate unterteilt, wobei die A -Intermediate alle Beiträge, die die Anregungsvektoren enthalten, umfassen. In dieser Arbeit wurde dieser Formalismus zur Implementierung der rechten Seiten der Z -Vektor-Gleichungen sowie zur Berechnung der effektiven Fock-Matrix der Methoden RIMP2, RICC2, RIADC(2) und RICIS(D_{∞}) verwendet. Auch die RI-Integrale, die bei der Berechnung von TDA (hier synonym mit CIS verwendet) anfallen, siehe Gl. (5.3.14) und (5.3.17), können über H - und Ω -Intermediate ausgedrückt und somit über die gleichen Routinen berechnet werden. Hier soll der Ablauf solch einer Rechnung vorgestellt werden (Abbildung 6.1), explizite Ausdrücke für die verwendeten Intermediate können in Anhang A.3 gefunden werden.

Die ξ - und A -Intermediate können größtenteils über die gleichen Routinen berechnet werden.⁴⁸ Die A -Intermediate hängen hierbei von den Anregungsvektoren \mathbf{E} und $\bar{\mathbf{E}}$ ab. Zur Berechnung vieler ξ -Intermediate müssen die entsprechenden Routinen der A -Intermediate lediglich mit den Vektoren \mathbf{t} und $\bar{\mathbf{t}}$ aufgerufen werden. Die Drei-Index-Integrale B und \hat{B} werden bereits an anderer

Stelle berechnet und müssen für die Konstruktion der Intermediate nur von der Festplatte eingelesen werden. Gleiches gilt für $Y(t)$. Die C - und M -Intermediate werden bei der Erzeugung von Δ direkt generiert und nur dort benötigt, weshalb auch diese hier nicht explizit angesprochen werden.

Für die Berechnung der Kerngradienten wird das Drei-Index-Intermediat Δ benötigt, siehe Gl. (5.2.59) und (5.5.27). Dieses ist nicht identisch mit dem in Abbildung 6.1 auftretenden ${}^A\Delta$ oder ${}^\xi\Delta$, wird aber ebenfalls während der Berechnung der Intermediate erzeugt. Zu der Konstruktion werden die Γ -Intermediate sowie die transformierten Molekülorbitale Λ , siehe Tabelle A.6, verwendet,⁴⁸

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu}^P = & \sum_j \left(C_{\mu j} (\xi\Gamma_{j\nu}^{(a),P} + {}^A\Gamma_{j\nu}^{(b),P}) + (\xi\Gamma_{j\mu}^{(b),P} + {}^A\bar{\Gamma}_{j\mu}^{(b),P}) \Lambda_{\nu j}^h \right. \\ & \left. + {}^A\Gamma_{j\mu}^{(b),P} \bar{\Lambda}_{\nu j}^h + \check{\Lambda}_{\mu j}^p(\bar{\mathbf{t}}) \xi\Gamma_{j\nu}^{(c),P} + \check{\Lambda}_{\mu j}^p(\bar{\mathbf{E}}) {}^A\Gamma_{j\nu}^{(c),P} \right). \end{aligned} \quad (6.1.16)$$

Die einzelnen Beiträge werden dabei, insofern der Gradient angefordert wurde, bei der Erzeugung eines Γ -Intermediats direkt berechnet. Dabei ist das Δ -Intermediat auf der Festplatte gespeichert, muss also zunächst eingelesen und dann geschrieben werden.

<pre> ξ-Intermediate: if (not CIS) then Konstruiere λ if (RICC2) then Konstruiere $\check{\lambda}$ Konstruiere \check{B} Konstruiere \check{I}, \check{i} und \check{i} Konstruiere \check{Y} end if Konstruiere ${}^\xi\Delta$ Konstruiere \check{Y} Konstruiere ${}^\xi H^{(a)}$ Konstruiere ${}^\xi\Gamma^{(a)}$ Konstruiere ${}^\xi\Omega^{(a)}$ Konstruiere \check{Y} Konstruiere ${}^\xi H^{(b)}$ Konstruiere ${}^\xi\Gamma^{(b)}$ Konstruiere ${}^\xi\Omega^{(b)}$ if (RICC2) then Konstruiere ${}^\xi\check{Y}$ Konstruiere ${}^\xi H^{(c)}$ Konstruiere ${}^\xi\Gamma^{(c)}$ Konstruiere ${}^\xi\Omega^{(c)}$ end if end if </pre>	<pre> A-Intermediate: if (not Grundzustand) then Konstruiere \bar{I}, \bar{i} if (not CIS) then Konstruiere $\check{\lambda}$ und $\bar{\lambda}$ Konstruiere \check{B}, \bar{B} und \bar{B} Konstruiere \check{Y}, \bar{Y}, Y' und $Y(E)$ Konstruiere \check{i}, \bar{i} end if Konstruiere ${}^A\Delta$ Konstruiere \check{Y} Konstruiere ${}^A H^{(a)}$ Konstruiere ${}^A\Gamma^{(a)}$ Konstruiere ${}^A\Omega^{(a)}$ if (not CIS) then Konstruiere \check{Y} Konstruiere ${}^A H^{(b)}$ Konstruiere ${}^A\Gamma^{(b)}$ und ${}^A\bar{\Gamma}^{(b)}$ Konstruiere ${}^A\Omega^{(b)}$ end if Konstruiere ${}^A\check{Y}$ Konstruiere ${}^A H^{(c)}$ Konstruiere ${}^A\Gamma^{(c)}$ Konstruiere ${}^A\Omega^{(c)}$ end if </pre>
--	--

Abbildung 6.1: Ablauf der Erzeugung von ${}^\xi H$, ${}^\xi\Omega$, ${}^A H$ und ${}^A\Omega$. Die ξ -Intermediate werden nicht für CIS/TDA-Rechnungen benötigt, die A -Intermediate nicht für den Grundzustand. Explizite Ausdrücke befinden sich in Anhang A.3.

6.1.2 Die Behandlung weiterer RI-Integrale

Außer bei der Berechnung der Ω - und H -Intermediate treten bei der Berechnung der rechten Seite der Z -Vektor-Gleichung auch an anderer Stelle RI-Integrale auf, beispielsweise bei der Matrix $\mathbf{A}^{(\kappa)}$. Hier sei zunächst der TDA-Fall betrachtet, wobei angenommen sei, dass keine Orbitale eingefroren sind. So ergibt sich der Beitrag zur rechten Seite mit $\mathbf{D}^{\text{F,sym}}$ als symmetrisierte, unrelaxierte Ein-Elektronen-Dichtematrix für den Korrelationsteil,

$$\begin{aligned} \eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(b)}} &\leftarrow -\frac{1}{4} \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,sym}} A_{pqaI}^{(\kappa)} \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,sym}} (4(pq|ai)_{\text{DF}} - (pa|i q)_{\text{DF}} - (pi|aq)_{\text{DF}}) , \end{aligned} \quad (6.1.17)$$

$$D_{pq}^{\text{F,sym}} = D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{qp}^{\text{F,A}} . \quad (6.1.18)$$

Die Matrix $\mathbf{D}^{\text{F,sym}}$ ist null für den besetzt-virtuell- und den virtuell-besetzt-Block, weshalb sich für Hybrid-Funktionale folgende Gleichungen ergeben, wobei die Ausdrücke in Klammern zuerst ausgewertet werden,

$$\begin{aligned} &\sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,sym}} (4(pq|ai)_{\text{DF}} - c_x(pa|i q)_{\text{DF}} - c_x(pi|aq)_{\text{DF}}) \\ &= 4 \sum_P \left(\sum_{jk} D_{jk}^{\text{F,sym}} B_{jk}^P \right) B_{ai}^P + 4 \sum_P \left(\sum_{bc} D_{bc}^{\text{F,sym}} B_{bc}^P \right) B_{ai}^P \\ &- 2c_x \sum_{Pk} \left(\sum_j D_{jk}^{\text{F,sym}} B_{ji}^P \right) B_{ak}^P - 2c_x \sum_{Pc} \sum_b \left(D_{bc}^{\text{F,sym}} B_{bi}^P \right) B_{ac}^P . \end{aligned} \quad (6.1.19)$$

Für die Berechnung der RI-Integrale von CAMB3LYP wird robustes Density-Fitting verwendet, weshalb die Hartree-Fock-Austausch-Beiträge berechnet werden als:

$$(pq|\hat{s}|rs)_{\text{DF}} = \sum_P \left(B_{pq}^P \tilde{S}_{rs}^P + \tilde{S}_{pq}^P B_{rs}^P \right) , \quad (6.1.20)$$

siehe auch Gl. (5.2.45). Die Konsequenzen für die Berechnung von Kerngradienten wurden bereits in Abschnitt 5.2.4 erwähnt. An dieser Stelle soll auf die Austausch-Beiträge zu der rechten Seite der Z -Vektor-Gleichungen mit CAMB3LYP eingegangen werden. Für CAM-Funktionale lauten die Austausch-Beiträge

$$\begin{aligned} &\sum_{pq} D_{pq}^{\text{F,sym}} (-(pa|\hat{s}|iq)_{\text{DF}} - (pi|\hat{s}|aq)_{\text{DF}}) \\ &= -2 \sum_P \sum_{jk} D_{jk}^{\text{F,sym}} \tilde{S}_{ji}^P B_{ak}^P - 2 \sum_P \sum_{jk} D_{jk}^{\text{F,sym}} B_{ji}^P \tilde{S}_{ak}^P \\ &- 2 \sum_P \sum_{bc} D_{bc}^{\text{F,sym}} \tilde{S}_{bi}^P B_{ac}^P - 2 \sum_P \sum_{bc} D_{bc}^{\text{F,sym}} B_{bi}^P \tilde{S}_{ac}^P . \end{aligned} \quad (6.1.21)$$

Die Implementierung der Coulomb-Beiträge in Gl. 6.1.19 erfolgt zunächst durch Kontraktion der Dichte mit dem zugehörigen Drei-Index-Integral in einem $\mathcal{O}(N^3)$ -Schritt, gefolgt von einer Kontraktion mit dem zweiten Drei-Index-Integral in einem weiteren $\mathcal{O}(N^3)$ -Schritt. Die Skalierung

des Austausch-Terms ist $\mathcal{O}(N^4)$ und muss für CAMB3LYP gar doppelt durchgeführt werden. Der erste Term lautet $\sum_{Pk} \left(\sum_j D_{jk}^{\text{F,sym}} O_{ji}^P \right) O_{ak}^P$, wobei O sowohl B als auch \tilde{S} sein kann. Hierbei wird ausgenutzt, dass B_{ji}^P die Dimension $N_{\text{occ,aktiv}}^2 N_{\text{aux}}$ hat. Da die Anzahl der besetzten Orbitale stets vergleichsweise klein ist, kann der Beitrag vollständig in den Hauptspeicher geladen werden. Dieser wird mit der Dichtematrix kontrahiert, welches mit $\mathcal{O}(N_{\text{occ,aktiv}}^3 N_{\text{aux}})$ skaliert. B_{ak}^P hingegen wird als Feld mit zwei Indizes allokiert und innerhalb einer Schleife über die besetzten Orbitale (k) eingelesen. Die Kontraktion mit B_{ak}^P erfolgt in einem Schritt, der mit $\mathcal{O}(N_{\text{occ,aktiv}}^2 N_{\text{vir}} N_{\text{aux}})$ skaliert. Für den zweiten Term, $\sum_{Pc} \left(\sum_b D_{bc}^{\text{F,sym}} O_{bi}^P \right) O_{ac}^P$, müssen beide Drei-Index-Integrale eingelesen werden. Sowohl die Kontraktion von O_{bi}^P mit der Dichtematrix als auch die zweite Kontraktion mit dem zweiten Drei-Index-Integral skaliert hierbei mit $\mathcal{O}(N_{\text{occ,aktiv}} N_{\text{vir}}^2 N_{\text{aux}})$. Für beide Austausch-Beiträge kann die Berechnung für CIS und für CAM über die gleiche Routinen erfolgen, wobei für den reichweiteseparierten Fall der Aufruf zweimal erfolgt, wobei die Rolle der beiden O als B oder \tilde{S} getauscht wird.

Für beispielsweise RICC2 ist die Dichtematrix nicht mehr null in den besetzt-virtuellen und virtuell-besetzten Blöcken. Aufgrund der Symmetrie muss jedoch der entsprechende Beitrag nur einmal (mit Faktor 2) ausgewertet werden,

$$\begin{aligned}
& \sum_{pq} D_{bj}^{\text{F,sym}} (4(bj|ai)_{\text{DF}} - (ba|ij)_{\text{DF}} - (bi|aj)_{\text{DF}}) \\
& + \sum_{pq} D_{jb}^{\text{F,sym}} (4(jb|ai)_{\text{DF}} - (ja|ib)_{\text{DF}} - (ji|ab)_{\text{DF}}) \\
= & 8 \sum_P \left(\sum_{bj} D_{bj}^{\text{F,sym}} B_{bj}^P \right) B_{ai}^P - 2 \sum_{Pb} \left(\sum_j D_{bj}^{\text{F,sym}} B_{ij}^P \right) B_{ab}^P \\
& - 2 \sum_{Pj} \left(\sum_b D_{bj}^{\text{F,sym}} B_{bi}^P \right) B_{aj}^P. \tag{6.1.22}
\end{aligned}$$

Die Berechnung der Austausch-Beiträge zu $\eta_{Ia}^{\text{RHS,TDA,(a)}}$ erfolgt im Falle der reichweiteseparierten Funktionale nicht über die Intermediate H und Ω . In Gl. (6.1.23) sind diese Beiträge aufgeschlüsselt,

$$\begin{aligned}
\eta_{Ia}^{\text{RHS,CAM,(a)}} \leftarrow & - \sum_{b,c,j} R_i^b (ac|\hat{s}|jb) R_j^c - \sum_{b,c,j} R_i^b (aj|\hat{s}|cb) R_j^c \\
& + \sum_{j,c,k} R_j^a (ic|\hat{s}|kj) R_k^c + \sum_{j,c,k} R_j^a (ik|\hat{s}|cj) R_k^c \\
= & -2 \sum_{b,c,j,P} R_i^b B_{aj}^P \tilde{S}_{cb}^P R_j^c - 2 \sum_{b,c,j,P} R_i^b \tilde{S}_{aj}^P B_{cb}^P R_j^c \\
& + 2 \sum_{j,c,k,P} R_j^a B_{jk}^P \tilde{S}_{ci}^P R_k^c - 2 \sum_{b,c,j,P} R_j^a \tilde{S}_{jk}^P B_{ci}^P R_k^c. \tag{6.1.23}
\end{aligned}$$

Zu der Berechnung von beispielsweise $\sum_{b,c,j,P} R_i^b B_{aj}^P \tilde{S}_{cb}^P R_j^c$ wird dabei zunächst \tilde{S}_{cb}^P mit R_i^b kontrahiert. Das Ergebnis (mit den Indizes P, c, i) wird daraufhin mit R_j^c multipliziert, wobei ein

Zwischenprodukt mit den Indizes P, j, i entsteht. Dieses kann im letzten Schritt mit dem (der Effizienz wegen transformierten) B_{ja}^P kontrahiert werden, bevor es von der rechten Seite (mit Faktor 2) subtrahiert wird.

6.2 Berechnung der dritten Ableitung der Austausch–Korrelations–Energie

Ähnlich wie die zweite Ableitung wird die dritte Ableitung in der Atomorbital-Basis berechnet. Wenn beispielsweise der Beitrag $2 \sum_{jb,kc} g_{Ia,jb,kc}^{\text{xc}} L_j^b R_k^c$ mit nicht näher spezifizierten Vektoren \mathbf{L} und \mathbf{R} berechnet werden soll, so geschieht dies über:

$$y_{\mu\nu} = \sum_{\kappa,\lambda,\alpha\beta} D_{\kappa\lambda}^L D_{\alpha\beta}^R g_{\mu\nu,\kappa\lambda,\alpha\beta}^{\text{xc}}, \quad (6.2.1)$$

$$2 \sum_{jb,kc} g_{Ia,jb,kc}^{\text{xc}} L_j^b R_k^c = 2 \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha I} C_{\beta a} y_{\mu\nu}. \quad (6.2.2)$$

Die Berechnung von $y_{\mu\nu}$ ist Gegenstand weiterer Überlegungen. Die Implementierung wird anhand des A1-Terms aus Gl. (A.1.11) demonstriert,

$$(kc|w_{\text{xc}}^{\text{A1}}|jb)^{\text{(S)}} = \int d\mathbf{r} \phi_k(\mathbf{r}) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) (E_{20,000} + E_{11,000}). \quad (6.2.3)$$

Die dritte Ableitung lautet

$$\begin{aligned} \frac{d(kc|w_{\text{xc}}^{\text{A1}}|jb)^{\text{(S)}}}{dD_{pq}} &= \int d\mathbf{r} [\phi_k(\mathbf{r}) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \phi_p(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r}) (E_{30,000} + 3E_{21,000}) \\ &\quad + \phi_k(\mathbf{r}) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) 2(\nabla\rho) \cdot (\nabla\Omega_{pq}) \\ &\quad \cdot (E_{20,100} + 2E_{11,100} + E_{20,010} + E_{11,010} + E_{20,001})]. \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

Im Folgenden wird hierbei nur der erste Beitrag betrachtet, hier in der Atomorbital-Basis gegeben:

$$\frac{d(\kappa\lambda|w_{\text{xc}}^{\text{A1}}|\alpha\beta)^{\text{(S)}}}{dD_{\mu\nu}} \leftarrow \int d\mathbf{r} [\phi_\kappa(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r}) \phi_\alpha(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}) \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) (E_{30,000} + 3E_{21,000})]. \quad (6.2.5)$$

Die Integration erfolgt numerisch über ein Gitter, weshalb anstelle des Radius der Gitterpunkt g tritt. Auch muss die Dichtematrix $D_{\kappa\lambda}$ mit der Gewichtung des Gitterpunkts $w(g)$ multipliziert werden. Das Gitter wird hierbei in N_{bl} Blöcke von maximal 100 Gitterpunkten zerlegt. Der zugrunde liegende Algorithmus ist in Abbildung 6.2 vorgestellt. Die partiellen Ableitungen, beispielsweise $E_{30,000}$, werden hierbei mit Hilfe der XCfun-Bibliothek erzeugt.⁶⁰ \mathbf{y} ist symmetrisch und kann deshalb als Dreiecksmatrix generiert werden.

Explizite Ausdrücke für die Berechnung der Ableitungen des gesamten Kerns nach der Dichte und den Kernkoordinaten können in Anhang A.1 gefunden werden. Die Implementierung der restlichen Beiträge folgt dem gleichen Schema, wobei hier zu beachten ist, dass auch die erste Ableitung der Elektronendichte $\nabla\rho(g)$ und die erste Ableitung $\nabla\phi_\zeta(g)$ sowie die zweite Ableitung $\nabla(\nabla\phi_\zeta(g))$ der Basisfunktionen ebenfalls an Gitterpunkt g auszuwerten sind. Eine Strategie zur Berechnung der

zweiten Ableitungen erhält man beispielsweise durch Weglassen des Abschnitts 3 in Abbildung 6.2.

```

y = 0
for  $G = 1$  to  $N_{bl}$  do
  //Abschnitt 1:
  for  $g = 1$  to  $G$  do
    Erzeuge  $f_1(g) = E_{30,000}(g) + 3E_{21,000}(g)$ 
  end for
  //Abschnitt 2:
  f2 = 0
  for  $\kappa = 1$  to  $N_{basis}$  do
    for  $\lambda = 1$  to  $N_{basis}$  do
      for  $g = 1$  to  $G$  do
        Berechne  $f_2(g) = f_2(g) + D_{\kappa\lambda}^L \cdot w(g) \cdot \phi_\kappa(g) \cdot \phi_\lambda(g) \cdot f_1(g)$ 
      end for
    end for
  end for
  //Abschnitt 3:
  f3 = 0
  for  $\alpha = 1$  to  $N_{basis}$  do
    for  $\beta = 1$  to  $N_{basis}$  do
      for  $g = 1$  to  $G$  do
        Berechne  $f_3(g) = f_3(g) + D_{\alpha\beta}^R \cdot w(g) \cdot \phi_\alpha(g) \cdot \phi_\beta(g) \cdot f_2(g)$ 
      end for
    end for
  end for
  //Abschnitt 4:
  for  $\mu = 1$  to  $N_{basis}$  do
    for  $\nu = 1$  to  $\mu$  do
      for  $g = 1$  to  $G$  do
        Berechne  $r = r + \phi_\mu(g) \cdot \phi_\nu(g) \cdot f_3(g)$ 
      end for
       $y_{\mu\nu} = y_{\mu\nu} + r$ 
    end for
  end for
end for

```

Abbildung 6.2: Algorithmus zur Berechnung der dritten Ableitung aus Gl. (6.2.5). Temporäre Felder werden mit f bezeichnet, r ist eine reale Zahl. N_{basis} ist die Anzahl der Basisfunktionen, $\phi_\nu(g)$ bezeichnet Basisfunktion ν an Gitterpunkt g . $w(g)$ ist der Wert des Gitters an Punkt g . Eine OpenMP-Parallelisierung erfolgt über die äußerste Schleife in den als Abschnitt 1-4 bezeichneten Blöcken.

6.3 Die Implementierung der Kerngradienten

Für die Berechnung der Kerngradienten konnten die bereits vorliegenden Routinen für DFT- und RICC2-Gradienten des Grundzustands sowie FDE-DFT-Gradienten ausgenutzt werden. Da beispielsweise die Gradienten für RICC2 und angeregte Zustände analog zu dem Grundzustand

formuliert werden können, siehe Gl. (5.5.23), können die Kerngradienten angeregter Zustände durch Verwendung der entsprechenden Intermediate Δ^{ex} und γ^{ex} , der effektiven Dichte sowie der effektiven Fock-Matrix über die gleichen Routinen wie für den Grundzustand berechnet werden. Für den TDA-Fall ist die Implementierung der Ableitung des Austausch-Korrelations-Potentials nach den Kernkoordinaten, siehe Gl. (A.1.28) sowie der Ableitung des Austausch-Korrelations-Kerns nach den Kernkoordinaten, siehe Gl. (A.1.27), notwendig. Das allgemeine Vorgehen hierzu ist in Abschnitt 6.2 dargestellt, explizite Ausdrücke können in Anhang A.1.2 gefunden werden. Wichtig hierbei ist, dass der Term in Gl. (5.3.26), der mit der Hartree-Fock-Dichtematrix kontrahiert wird, also $\sum_{pq} D_{pq}^{\text{SCF}} \langle p^{[\bar{X}]} | v_{\text{xc}} | q \rangle$, nicht die Ableitung des Potentials enthält. Die Ableitung $\langle p | v_{\text{xc}} | q \rangle^{[\bar{X}]}$ wird alleine mit $(D_{pq}^{\text{F,A}} + D_{pq}^{\kappa})$ kontrahiert.

Alle restlichen Beiträge der TDA-Gradienten können ebenfalls in der Methode CIS gefunden werden, die eine Untermenge von CC2 darstellen. Folglich können auch die TDA-Gradienten bis auf die Beiträge des genäherten Dichtefunktional über die entsprechenden Unterrouinen zur Berechnung der RICC2-Gradienten berechnet werden. Für die Berechnung von analytischen Gradienten für CAM-Funktionale müssen die Ableitungen der Austauschintegrale zusätzlich implementiert werden, siehe Abschnitt 5.2.4, insbesondere Gl. (5.2.51).

In Abschnitt 5.2.3 werden die Ableitungen der elektrostatischen Beiträge zum FDE-Potential vorgestellt. Die Ableitungen des Austausch-Korrelations- und kinetische Energie-Potentials sowie des entsprechenden Kerns erfolgt über die gleichen Programmabschnitte wie dies für die Austausch-Korrelationsbeiträge von TDA der Fall war, wobei hier zu beachten ist, dass zunächst der Gradient bezüglich der Supersystem-Elektronendichte gebildet wird muss, von dem anschließend der Beitrag des aktiven Subsystems subtrahiert werden muss. Die Routinen, die die Ableitung des Austausch-Korrelations-Beitrags für TDA berechnen, müssen also für FDE zweifach aufgerufen werden, wobei zunächst die Elektronendichte ρ_{tot} und dann die Dichte ρ_{I} des aktiven Subsystems übergeben wird.

Die korrekte Implementierung wurde durch den Vergleich mit numerischen Gradienten gewährleistet, wobei solche Vergleiche in den jeweiligen Kapiteln zu den Anwendungen zu finden ist. Für konventionelles RICC2 oder ADC(2) konnte auch ein direkter Vergleich mit den analytischen Gradienten des TURBOMOLE-Programmpakets erfolgen.

6.3.1 Die D3-Korrektur

Die Implementierung der D3-Korrektur erfolgte über Grimmes frei verfügbares DFT-D3-Programm.^{133,134} Mit diesem kann sowohl die D3-Korrektur als auch der Beitrag zum Gradienten erhalten werden. Als Input-Größen werden die Positionen und Ladungen der Atomkerne sowie das verwendete Austausch-Korrelations-Funktional benötigt. Für den Wechselwirkungsbeitrag von FDE kann die D3-Korrektur prinzipiell additiv implementiert werden. Da die Berechnung der Beiträge in KOALA über ein Drittprogramm erfolgt, das keine Subsystem-Funktionalität besitzt, wurde die D3-Korrektur für FDE in einer nicht-additiven Weise implementiert. Die Korrektur wird also für das gesamte System, das Ziel-Subsystem (I) und die Umgebung (II) berechnet. Der Wechselwirkungsbeitrag wird erhalten durch die Subtraktion der Werte für die Subsysteme von dem Supersystem-Ergebnis, so dass nur die Wechselwirkung zwischen den Subsystemen I und II übrig bleibt. Die benötigte Zeit zur Berechnung der empirischen Korrektur ist sehr klein, weshalb eine Strategie mit redundanter Berechnung der Beiträge gegenüber einer eigenen Implementierung

der D3-Korrektur hier bevorzugt wurde. Die D3-Korrektur wird also zunächst für das gesamte System berechnet und anschließend der Beitrag der einzelnen Subsysteme abgezogen:

$$E_{\text{DFT-D3,int}} = E_{\text{DFT-D3}}(\text{I} + \text{II}) - E_{\text{DFT-D3}}(\text{I}) - E_{\text{DFT-D3}}(\text{II}). \quad (6.3.1)$$

Gleiches gilt für die Gradienten, wobei die Ableitung der D3-Korrektur für die Umgebung nach den Kernkoordinaten des Ziel-Subsystems null ist:

$$\frac{\partial E_{\text{DFT-D3,int}}}{\partial \vec{X}^{\text{I}}} = \frac{\partial E_{\text{DFT-D3}}(\text{I} + \text{II})}{\partial \vec{X}^{\text{I}}} - \frac{\partial E_{\text{DFT-D3}}(\text{I})}{\partial \vec{X}^{\text{I}}}. \quad (6.3.2)$$

7. Untersuchungen mit FDEu im Grundzustand

Im folgenden Kapitel sollen als Anwendung der FDEu-Grundzustandsgradienten die geometrieoptimierten Strukturen zweier Modellsysteme besprochen werden. Hierbei werden die FDEu-Gleichgewichtsstrukturen mit Supermolekül-Gleichgewichtsstrukturen verglichen. Das Adenin-Thymin-Dimer dient hierbei als eine beispielhafte Anwendung für FDE in organischen und biologischen Systemen. Weiterhin soll ein anorganisches System untersucht werden: Ein Kohlenstoffmonoxid-Molekül auf einem Modell für Magnesiumoxid. Zunächst wird die allgemeine Vorgehensweise bei der Strukturoptimierung in diesem Kapitel dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Optimierungen für beide Systeme vorgestellt. Abschließend wird die Effizienz des FDE-Ansatzes mit konventionellen Methoden verglichen. Der gesamte Abschnitt orientiert sich an Referenz 108, in der die vorliegenden Ergebnisse publiziert wurden.

7.1 Geometrieoptimierungen mit dem KOALA-Programm

Die Testsysteme wurden mit RICC2-in-RICC2 sowie mit DFT-in-DFT optimiert. Speziell für den Fall des Kohlenmonoxids auf Magnesiumoxid wurden zusätzlich RICC2-in-DFT-Optimierungen durchgeführt. Die Elektronendichte aller Subsysteme korrespondiert mit der entsprechenden Methode. So wird beispielsweise für eine RICC2-in-RICC2-Rechnung sowohl für das aktive Subsystem als auch für die Umgebung die (unrelaxierte) CC2-Dichte verwendet. Das PBE-Funktional⁵⁸ wird sowohl für die nicht-additiven Austausch-Korrelations-Beiträge zur FDE-Wechselwirkungsenergie als auch für die Kohn-Sham-Behandlung der Subsysteme verwendet. Das Funktional für die nicht-additive kinetische Energie ist PW91k.⁸⁰ In allen Fällen wird Grimmes D3-Korrektur^{133,134} in der FDE-Wechselwirkungsenergie verwendet. Für Supermolekül-Rechnungen mit DFT wird die D3-Korrektur für das Supersystem berechnet. Es wurde jeweils nur das Ziel-Subsystem optimiert, während die Geometrie der Umgebung unverändert bleibt. Die Geometrieoptimierung erfolgt mit einem Optimierer, der auf einem level-shifted quasi-Newton-Verfahren basiert.¹³⁹ Die (invertierte) genäherte Hesse-Matrix wird hierbei durch die Methode von Broyden-Fletcher-Shanno-Goldfarb (BFGS) nach einem Optimierungsschritt verbessert.¹⁴⁰⁻¹⁴⁴ Eine KOALA-Geometrieoptimierung wird als konvergiert betrachtet, sobald die Standard-Konvergenzkriterien erfüllt sind, siehe Tabelle 7.1.

Das KOALA-Programm verwendet die von Treutler und Ahlrichs entworfenen Gitter, die ebenfalls im TURBOMOLE-Programm zu finden sind.¹⁴⁵ Die Optimierungen des Adenin-Thymin-Dimers wurden mit Gitter 4, die des Magnesiumoxid-Modells mit Gitter 5 durchgeführt.

Zu beiden Systemen werden Supermoleküloptimierungen mit TURBOMOLE Version 6.6¹⁴⁶ zur

Tabelle 7.1: Standard-Konvergenzkriterien für Geometrie-Optimierungen des KOALA-Programms. Wenn alle Kriterien erfüllt sind, gilt die Optimierung als konvergiert.

Kriterium	Schwelle
Änderung der Energie ^a	$1 \cdot 10^{-6} E_h$
Quadratisches Mittel der Geometrieänderung ^a	$5 \cdot 10^{-4} a_0$
Quadratisches Mittel des Gradienten	$5 \cdot 10^{-4} E_h / a_0$
Maximale Geometrieänderung	$1 \cdot 10^{-3} a_0$
Maximaler Gradient	$1 \cdot 10^{-3} E_h / a_0$

^a : Änderung relativ zum vorherigen Optimierungsschritt.

Abschätzung des Fehlers von FDEu vorgestellt. Hierbei wird die Geometrie der Teile des Systems, die in den entsprechenden FDEu-Optimierungen nicht zum aktiven Subsystem gehören, ebenfalls nicht verändert. Die Supermoleküloptimierungen gelten als konvergiert bei Erfüllen der Standard-TURBOMOLE-Konvergenzkriterien. Abschließend wird die Rechenzeit der FDEu-Gradientenrechnung mit der Supermolekülrechnung verglichen.

7.2 Das Adenin-Thymin-Dimer

Das hier untersuchte Dimer von Adenin und Thymin stammt aus dem Set S22 von Referenz 147. Ausgehend von der dort publizierte Struktur (erhalten mit MP2/cc-pVTZ) wird jeweils das Adenin oder das Thymin optimiert, während das Gegenstück unverändert bleibt. Zwecks Untersuchung des intermolekularen Abstands nach Strukturoptimierung werden zwischen den beiden

Molekülen drei Distanzen untersucht. Diese sind zwischen einem Wasserstoffatom einer Aminogruppe des Adenins und einem Carbonyl-Sauerstoff des Thymins ($NH(A) \cdots O(T)$), zwischen einem an ein Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom des Adenins und einem weiteren Carbonyl-Sauerstoff des Thymins ($CH(A) \cdots O(T)$) und zwischen einem Stickstoffatom des Adenins und einem an ein Stickstoffatom gebundenes Wasserstoffatom des Thymins ($N(A) \cdots H(T)$) zu finden, siehe auch Abbildung 7.1.

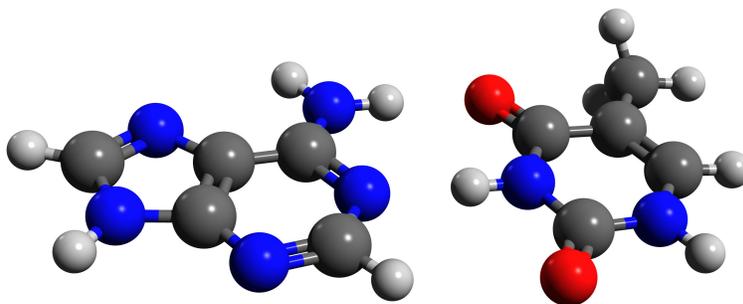


Abbildung 7.1: Das Adenin-Thymin-Dimer in der Watson-Crick-Paarung. Kohlenstoffatome in grau, Wasserstoffatome in weiß, Stickstoffatome in blau und Sauerstoffatome in rot. Entnommen aus Referenz 108.

Es wird konventionelles RICC2 als Supersystem-Methode mit RICC2-in-RICC2 und entsprechend konventionelles PBE mit PBE-in-PBE verglichen. Für alle vier Methoden wurde die Optimierung mit den Basissätzen def2-SVP und def2-TZVPP durchgeführt.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Während der FDE-Optimierungen wurden keine Freeze-and-Thaw-Iterationen durchgeführt. Die nach einer Optimierung des Adenins erhaltenen Abstände für jene drei Parameter können in Tabelle 7.2

Tabelle 7.2: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 1 aus Referenz 108. Aufgelistet sind die Ergebnisse der Optimierung der Adenin-Geometrie bei festgehaltener Thymin-Geometrie. Die Supermolekül-Geometrie wurde aus Optimierungen mit TURBOMOLE erhalten, die FDEu-Geometrie wurde mit KOALA berechnet. Die Differenz der FDEu-Geometrien zu der korrespondierenden Supermolekül-Optimierung ist in Klammern angegeben. Alle Abstände sind in Ångstrom, die Gradientennorm $\|G\|$ ist pro Atom in mE_h/a_0 angegeben.

Methode	Basis	NH(A)···O(T)	CH(A)···O(T)	N(A)···H(T)	$\ G\ ^a$
RICC2 ^b	def2-SVP	1.879	2.776	1.783	
RICC2 ^b	def2-TZVPP	1.889	2.791	1.783	
PBE ^b	def2-SVP	1.810	2.750	1.754	
PBE ^b	def2-TZVPP	1.855	2.797	1.786	
RICC2–in–RICC2	def2-SVP	1.927 (+0.048)	2.838 (+0.062)	1.799 (+0.016)	1.5
RICC2–in–RICC2	def2-TZVPP	1.931 (+0.042)	2.830 (+0.039)	1.820 (+0.037)	0.9
PBE–in–PBE	def2-SVP	1.904 (+0.094)	2.810 (+0.060)	1.812 (+0.058)	1.3
PBE–in–PBE	def2-TZVPP	1.909 (+0.054)	2.821 (+0.024)	1.816 (+0.030)	1.1

^a Supermolekül-Gradientennorm pro Atom für das Adenin an der optimierten FDEu-Struktur. ^b Ergebnis einer konventionellen Optimierung des Adenins mit eingefrorener Thymin-Struktur.

gefunden werden. Zusätzlich befindet sich die Gradientennorm aus einer korrespondierenden Supermolekül-Gradientenrechnung auf der FDEu-optimierten Struktur.

Die beobachteten Abweichungen der RICC2–in–RICC2-Geometrien gegenüber den RICC2-Geometrien beträgt weniger als 0.062 Å, wobei der zwischenmolekulare Abstand überschätzt wird. Die maximale Abweichung für den PBE–in–PBE-Fall ist etwas höher mit 0.094 Å. Die Wahl des Basissatzes beeinflusst hierbei die Struktur nur wenig, lediglich für den NH(A)···O(T)-Abstand und das PBE-Funktional kann eine recht große Differenz von 0.045 Å festgestellt werden. Weiterhin ist in Tabelle 7.2 die Norm des Gradienten einer Supermolekülrechnung basierend auf der FDEu-optimierten Struktur angegeben. Diese beträgt maximal $1.5 \cdot 10^{-3} E_h/a_0$ pro Atom, also weniger als eine Zehnerpotenz mehr als die Schwelle in Tabelle 7.1. Es sei darauf hingewiesen, dass die Norm keinerlei Aussage über die Form der Potentialhyperfläche enthält. So kann auf einer sehr flachen Potentialfläche auch weit vom Minimum entfernt ein sehr kleiner Gradient beobachtet werden.

Auch wurde der Einfluss von Freeze-and-Thaw-Iterationen auf die Strukturparameter untersucht. In Tabelle 7.3 können die Bindungsabstände für PBE–in–PBE-Optimierungen bis zu drei FT-Iterationen gefunden werden. Hierbei ist zu sehen, dass die FT-Iterationen sehr schnell konvergieren. Die Abweichung zwischen dem FT[0] und FT[1]-Fall ist bis zu 0.172 Å groß, während die Differenz zwischen FT[1] und FT[2] noch maximal 0.022 Å beträgt. Für den Vergleich von FT[2] und FT[3] kann ein Unterschied von höchstens 0.005 Å gefunden werden. Bemerkenswert ist, dass anstatt einer Überschätzung der zwischenmolekularen Distanz diese durch Verwendung von Freeze-and-Thaw-Iterationen deutlich unterschätzt wird. Die maximale Abweichung zur Supermolekülrechnung vergrößert sich um fast das doppelte auf 0.151 Å. Die Gradientennorm dagegen ist nahezu konstant für alle Strukturen, was ein Indiz für eine flache Potentialkurve ist. Es ist also festzuhalten, dass eine mit FT[1] oder FT[2] optimierte Struktur nicht zwangsläufig zu einer besseren Reproduktion des konventionellen Ergebnisses führt als der FT[0]-Fall.

Tabelle 7.3: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 2 aus Referenz 108. Hier können die Ergebnisse von PBE-in-PBE + D3-Optimierungen für das Adenin-Molekül bei fester Thymin-Geometrie abhängig von der Anzahl an Freeze-and-Thaw-Iterationen gefunden werden. Die Abweichungen zur entsprechenden Supermolekülrechnung, wie sie in in Tabelle 7.2 zu finden sind, befinden sich in Klammern. Die Gradientennorm mit der Gradientennorm pro Atom in Klammern ist hier ebenfalls zu finden. Alle Abstände sind in Ångstrom, die Gradientennorm $\|G\|$ pro Atom in mE_h/a_0 angegeben.

FT ^a	Basis	NH(A)···O(T)	CH(A)···O(T)	N(A)···H(T)	$\ G\ ^b$
[0]	def2-SVP	1.904 (+0.094)	2.810 (+0.060)	1.812 (+0.058)	1.3
[1]	def2-SVP	1.774 (-0.036)	2.666 (-0.084)	1.667 (-0.087)	1.4
[2]	def2-SVP	1.763 (-0.047)	2.652 (-0.098)	1.655 (-0.099)	1.4
[3]	def2-SVP	1.760 (-0.050)	2.652 (-0.098)	1.650 (-0.104)	1.4
[0]	def2-TZVPP	1.909 (+0.054)	2.821 (+0.024)	1.816 (+0.030)	1.1
[1]	def2-TZVPP	1.752 (-0.103)	2.649 (-0.148)	1.644 (-0.142)	1.3
[2]	def2-TZVPP	1.728 (-0.127)	2.653 (-0.144)	1.636 (-0.150)	1.4
[3]	def2-TZVPP	1.726 (-0.129)	2.651 (-0.146)	1.635 (-0.151)	1.4

^a Anzahl der Freeze-and-Thaw-Iterationen m nach der Notation 'Freeze-and-Thaw [m]'. ^b Supermolekül-Gradientennorm pro Atom für das Adenin an der optimierten FDEu-Struktur.

Tabelle 7.4: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 3 aus Referenz 108. Ergebnisse der Optimierung der Thymin-Geometrie bei festgehaltener Adenin-Geometrie. Die Supermolekül-Geometrie wurde mit TURBOMOLE erhalten, die FDEu-Geometrie wurde mit KOALA berechnet. Die Differenz der FDEu-Geometrien zu der korrespondierenden Supermolekül-Optimierung ist in Klammern angegeben. Alle Abstände sind in Ångstrom, die Gradientennorm $\|G\|$ ist pro Atom in mE_h/a_0 angegeben.

Methode	Basis	NH(A)···O(T)	CH(A)···O(T)	N(A)···H(T)	$\ G\ ^a$
RICC2 ^b	def2-SVP	1.903	2.758	1.759	
RICC2 ^b	def2-TZVPP	1.890	2.764	1.762	
PBE ^b	def2-SVP	1.862	2.720	1.688	
PBE ^b	def2-TZVPP	1.884	2.775	1.740	
RICC2-in-RICC2	def2-SVP	1.934 (+0.031)	2.727 (-0.031)	1.813 (+0.054)	4.5
RICC2-in-RICC2	def2-TZVPP	1.930 (+0.040)	2.816 (+0.052)	1.835 (+0.073)	5.1
PBE-in-PBE	def2-SVP	1.919 (+0.057)	2.742 (+0.023)	1.786 (+0.098)	9.2
PBE-in-PBE	def2-TZVPP	1.908 (+0.024)	2.745 (-0.023)	1.796 (+0.056)	4.0

^a Supermolekül-Gradientennorm pro Atom für das Thymin an der optimierten FDEu-Struktur.

^b Ergebnis einer konventionellen Optimierung des Thymins mit eingefrorener Adenin-Struktur.

Die entsprechenden Abstände aus der Optimierung des Thymins sind in Tabelle 7.4 aufgelistet. Hierbei zeigt sich ein sehr ähnliches Bild, auch hier wird der Abstand der beiden Moleküle überschätzt. Für RICC2-in-RICC2 kann eine maximale Abweichung gegenüber der Supermolekül-Methode von 0.072 \AA gefunden werden, während die Differenz im PBE-in-PBE-Fall etwas größer ist mit maximal 0.098 \AA .

7.3 Kohlenstoffmonoxid auf einem Magnesiumoxid-Cluster

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zu Untersuchungen der Potentialhyperfläche eines Kohlenstoffmonoxid-Moleküls auf einem Modell für Magnesiumoxid vorgestellt. Es wird hierbei angenommen, dass das CO-Molekül, welches hier das Ziel-Subsystem darstellt, senkrecht zur Oberfläche an ein Magnesiumatom bindet, siehe Abbildung 7.2. Das System stammt aus Referenz 151. Das Magnesiumoxid wird durch einen Mg_9O_9 -Cluster mit einem konstanten Mg-O-Abstand von 2.119 \AA repräsentiert, was in etwa dem Abstand im Festkörper entspricht.¹⁵¹ Den Einfluss, den das CO-Molekül dabei auf die Geometrie des Mg_9O_9 -Clusters hat, ebenso wie eine Veränderte Geometrie durch die Tatsache, dass es sich hierbei um eine Oberfläche handelt, werden an dieser Stelle vernachlässigt. Eine genauere Untersuchung dieses Systems mit verfeinerten Modellen kann ebenfalls in Referenz 151 gefunden werden.

Die Optimierung umfasst lediglich zwei Variablen: Den intermolekularen Abstand des Kohlenstoffs des CO-Moleküls zu dem mittleren Magnesiumatom des Mg_9O_9 -Clusters (siehe Abbildung 7.2) sowie den intramolekularen Abstand des Kohlenstoffatoms zu dem Sauerstoffatom des Kohlenstoffmonoxids. Für ein zweiatomiges Molekül wie das Kohlenstoffmonoxid können die durch analytische Verfahren erhaltenen Ergebnisse einfach mit numerischen Rechnungen verglichen werden. Zunächst soll somit ein Blick auf die Potentialhyperfläche des Systems mit Supermolekül- und FDE-Ansätzen erfolgen. Anschließend wird die Geometrieoptimierung des Systems besprochen.

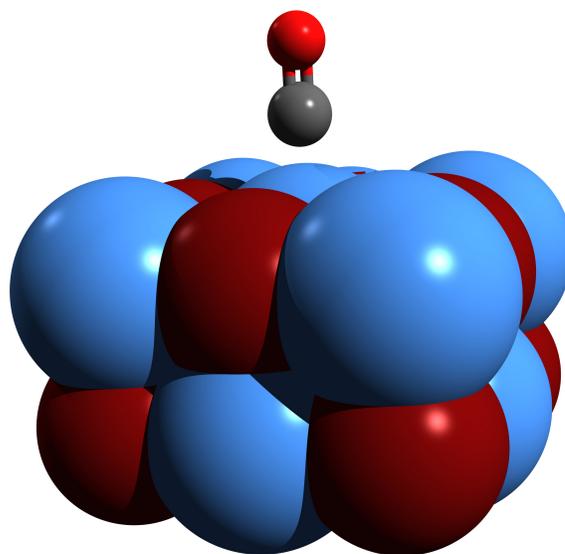


Abbildung 7.2: Kohlenstoffmonoxid auf Mg_9O_9 . Kohlenstoffatome in grau, Sauerstoffatome in rot und Magnesiumatome in blau. Entnommen aus Referenz 108.

Potentialkurve für den MgO–CO–Abstand

In Abbildung 7.3 ist die Bindungsenergie in Abhängigkeit von dem MgO–CO–Abstand für RICC2, PBE und RICC2-in-RICC2 (FT[1]) und der aug-cc-pVTZ-Basis für CO abgebildet. Die Bindungsenergie ist hier definiert als die Energie des gesamten Systems minus die Energie des isolierten CO-Moleküls und des Mg_9O_9 -Clusters. Zu erkennen ist, dass die FDE-Potentialkurve in der Nähe des Minimums energetisch dichter an der RICC2-Kurve als an der PBE-Kurve liegt, bezüglich der Bindungsenergie eine Verbesserung gegenüber DFT darstellt, jedoch wird der Gleichgewichtsabstand deutlich überschätzt. Es zeigt sich also, dass das kinetische Energie-Funktional PW91k in diesem Fall die Energie des Systems gut beschreibt, jedoch nicht Inter subsystem-Bindungslängen. Außerdem wird beobachtet, dass die Potentialkurve sehr flach verläuft. Eine Änderung des MgO–CO–Abstands von 2.3 Å (Minimum RICC2) auf 2.5 Å (Minimum RICC2-in-RICC2) führt beispielsweise zu einer Veränderung der Energie um weniger als 1.3 mE_h.

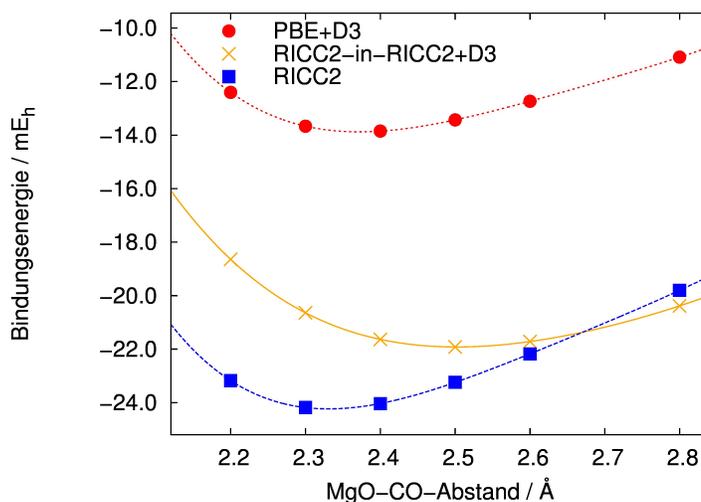


Abbildung 7.3: Potentialkurve für Kohlenstoffmonoxid auf Mg_9O_9 für Supermolekül-RICC2, Supermolekül-PBE und RICC2-in-RICC2. Der aug-CC-pVTZ-Basissatz wurde für das CO-Molekül verwendet, der def2-SVP-Basissatz für das Magnesiumoxid-Modell.

Geometrieoptimierung des MgO–CO–Modells

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung des Mg_9O_9 –CO-Systems sind in Tabelle 7.5 zu finden. Die verwendeten Methoden sind RICC2-in-RICC2 und RICC2-in-PBE, die mit entsprechenden RICC2-Supermolekülrechnungen verglichen werden, sowie PBE-in-PBE, welches konventionellen PBE-Rechnungen gegenübergestellt wird. Als Basissatz für das CO-Molekül dienen erneut def2-SVP sowie aug-cc-pVTZ.¹⁵² Das Magnesiumoxid wird in allen Rechnungen mit def2-SVP beschrieben. Hierbei wurde stets eine Freeze-and-Thaw-Iteration durchgeführt. Zusätzlich zu analytischen Optimierungen mit den genäherten Gradienten der FDEu-Methoden wurden numerische Optimierungen durchgeführt, wobei der C–O–Abstand konstant als 1.144 Å angenommen wurde. Da es sich hierbei also um den FT[1]-Fall handelt, sind die Gradienten nur genähert, weshalb eine Abweichung der numerisch und analytisch erhaltenen Strukturen zu erwarten ist.

Die Ergebnisse der Optimierungen des intramolekularen C–O–Abstands zeigen eine sehr kleine Abweichung zu den Supermolekülrechnungen von maximal 0.007 Å. Die mit FDEu optimierten Bindungen sind stets etwas kürzer als die Supermolekül-Referenz. Bezüglich des zwischenmolekularen MgO–CO–Abstands fällt auf, dass die Abstände aus RICC2-in-RICC2-Rechnungen in der def2-SVP-Basis sehr nahe an den Supermolekül-Ergebnissen liegen. Vermutlich ist dies auf Fehlerkompensation zurückzuführen. Die aug-cc-pVTZ-Basis liefert mit der gleichen Methode einen um 0.090 Å zu großen Abstand. Die PBE-in-PBE-Optimierungen unterschätzen dagegen den intermolekularen Abstand mit bis zu 0.125 Å. Die Ergebnisse für den MgO–CO–Abstand aus der

Tabelle 7.5: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 4 aus Referenz 108. Geometrieparameter aus den Optimierungen des $\text{Mg}_9\text{O}_9 - \text{CO}$ -Systems. Die Struktur des Magnesiumoxids wurde bei der Optimierung nicht verändert. Für den Mg_9O_9 -Cluster wurde die def2-SVP-Basis gewählt. Die Differenz der FDEu-Geometrien zu den Supermolekül-Strukturen ist in Klammern angegeben, wobei zum Vergleich die Methode zur Berechnung des aktiven Systems ausschlaggebend ist. Alle Abstände sind in Ångstrom angegeben.

Methode	FT ^a	Basis CO	MgO–CO	C–O
RICC2 ^b		def2-SVP	2.531	1.151
RICC2 ^b		aug-cc-pVTZ	2.386	1.149
PBE+D3 ^b		def2-SVP	2.393	1.145
PBE+D3 ^b		aug-cc-pVTZ	2.374	1.140
num. RICC2–in–RICC2 + D3 ^c	[1]	def2-SVP	2.540 (+0.009)	1.144 (-0.007) ^d
RICC2–in–RICC2 + D3	[1]	def2-SVP	2.533 (+0.002)	1.146 (-0.005)
RICC2–in–RICC2 + D3	[1]	aug-cc-pVTZ	2.476 (+0.090)	1.144 (-0.005)
num. RICC2–in–PBE + D3 ^c	[1]	def2-SVP	2.321 (-0.210)	1.144 (-0.007) ^d
RICC2–in–PBE + D3	[1]	def2-SVP	2.318 (-0.213)	1.148 (-0.003)
RICC2–in–PBE + D3	[1]	aug-cc-pVTZ	2.244 (-0.142)	1.145 (-0.002)
num. PBE–in–PBE + D3 ^c	[1]	def2-SVP	2.313 (-0.080)	1.144 (-0.001) ^d
PBE–in–PBE + D3	[1]	def2-SVP	2.322 (-0.071)	1.138 (-0.007)
PBE–in–PBE + D3	[1]	aug-cc-pVTZ	2.249 (-0.125)	1.134 (-0.006)

^a Anzahl der Freeze-and-Thaw-Iterationen m nach der Notation 'Freeze-and-Thaw [m]'.
^b Ergebnis einer konventionellen Optimierung. ^c Numerische Optimierung der intermolekularen Bindungslänge bei fixer intramolekularer C–O-Distanz. ^d Der C–O-Abstand wurde bei 1.144 Å festgehalten.

RICC2–in–PBE-Optimierung weichen stark von den RICC2-Ergebnissen ab, sind jedoch nahezu identisch mit den PBE–in–PBE-Ergebnissen. Zumindest für dieses System scheint das Potential zwischen den Subsystemen für die RICC2–in–PBE-Methode einer konventionellen PBE-Rechnung ähnlicher zu sein als einer konventionellen RICC2-Rechnung. Die Abweichungen zwischen numerischer und analytischer Optimierung sind stets kleiner als 0.01 Å, also um eine Größenordnung kleiner als die Abweichung zu den Supermolekül-Ergebnissen.

7.4 Skalierung mit der Systemgröße

Um das Skalierungsverhalten der Berechnung von Eigenschaften mit FDE-RICC2 zu untersuchen, soll ein Aceton-Molekül (als Ziel-Subsystem) in einer Umgebung aus Wassermolekülen betrachtet werden. Auch diese Fallstudie wurde in Referenz 108 publiziert, jedoch sei auch auf eine ähnliche Untersuchung zu FDE-RICC2-Anregungsenergien in Referenz 23 mit dem gleichen System hingewiesen. Verglichen werden die Methode RICC2 und RICC2–in–RICC2, die Basis des Aceton-Moleküls ist def2-TZVPPD,^{149,150} die der Wasser-Moleküle def2-SVP. Nun soll die Rechenzeit für die Berechnung der Kerngradienten in Abhängigkeit der Anzahl an Wassermolekülen betrachtet werden. Hierzu wird das sehr effiziente TURBOMOLE-Programm (Version 6.6) für die Supermolekül-Rechnungen verwendet, das KOALA-Programm hingegen für die FDE-Rechnung. Verschiedene Faktoren wie beispielsweise die Effizienz der Implementierung,

Kriterien für das Integral-Screening oder für die Konvergenz beeinflussen die Geschwindigkeit der Programme. Im Folgenden soll deshalb statt der absoluten Dauer einer Rechnung der Faktor angegeben werden, den die jeweilige Rechnung länger braucht als die Berechnung des isolierten Aceton-Moleküls mit dem gleichen Programm. Für die konventionelle Methode umfasst eine Rechnung die Hartree-Fock-Iterationen, die Berechnung der Amplituden und Multiplikatoren, die Berechnung der Orbitalrotationsmultiplikatoren und schließlich der Gradienten des Aceton-Moleküls. Das Vorgehen für FDEu mit der CC2-Dichte wurde bereits in Abschnitt 5.4 besprochen und ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

Die relative Rechenzeit ist für Supermolekül-RICC2 und RICC2-in-RICC2 in Abbildung 7.4 für bis zu 28 Wassermoleküle graphisch dargestellt. Die RICC2-Methode skaliert mit $\mathcal{O}(N^5)$, weshalb ein deutlicher Anstieg der Rechenzeit mit Systemgröße festzustellen ist. Mit 16 Wassermolekülen ist die Rechenzeit in etwa 190 mal so groß wie für das isolierte Aceton. Dies macht eine Geometrieoptimierung mit konventionellem RICC2 bereits für mittelgroße Systeme sehr zeit- und ressourcenintensiv.

Für die FDEu-Methode steigt die Rechenzeit zunächst sprunghaft an, das heißt die Gradientenberechnung mit nur einem Wassermolekül dauert 3.4 mal so lange wie für das isolierte Aceton im Falle von FT[0]. Für FT[1] ist der Sprung noch deutlicher mit einem Faktor von 4.2. Eine FDE-Rechnung ist wegen der Makroiterationen und Freeze-and-Thaw-Iterationen, die für konventionelle Methoden nicht existieren, mit recht hohen Fixkosten (engl. *overhead*) verbunden.

Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die FDE-Methode für größere Systeme deutlich effizienter ist als der konventionelle Ansatz. So steigt die Rechenzeit für 16 Umgebungs-Wassermoleküle lediglich um Faktor 6 für FT[0] und Faktor 9 für FT[1] gegenüber dem isolierten Aceton.

Bezüglich absoluter Rechenzeiten, wobei noch einmal darauf hingewiesen sei, dass diese begrenzte Aussagekraft besitzen, wenn verschiedene Programme verglichen werden, dauert eine FT[1]-Rechnung mit einem Intel® Xeon® E5645 2.40 GHz-Prozessor 4.5 Stunden. Die entsprechende Supermolekülrechnung benötigt 9.0 Stunden. Für 28 Wassermoleküle vergrößert sich die Rechenzeit mit FT[1] auf 8.0 Stunden, während konventionelles RICC2 mit TURBOMOLE bereits 63 Stunden für einen einzigen Geometrieoptimierungsschritt benötigt.

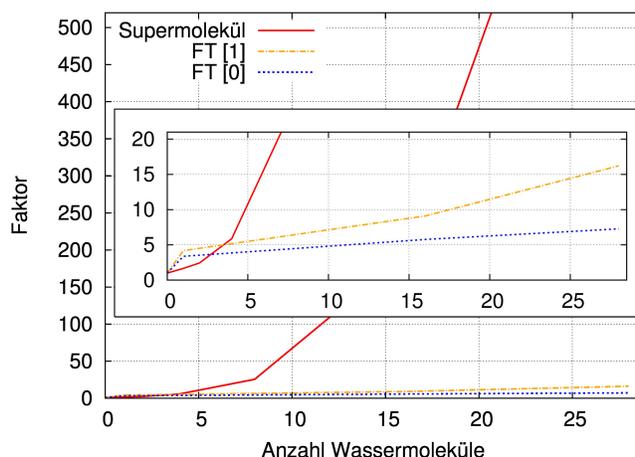


Abbildung 7.4: Relative Rechenzeit einer Gradientenrechnung für ein Aceton-Molekül in Wasser in Abhängigkeit der Wassermoleküle. Verglichen wird Supermolekül-RICC2 mit RICC2-in-RICC2 mit keiner und einer FT-Iteration. Die Basis für Aceton ist def2-TZVPPD, die für Wasser def2-SVP. Nach Abbildung 3 in Referenz 108.

7.5 Diskussion der Ergebnisse

In Abschnitt 7.4 wurde gezeigt, dass eine FDEu-Rechnung wesentlich effizienter sein kann als eine konventionelle Supermolekülrechnung. Es zeigt sich jedoch auch, dass bei einer guten Beschreibung der intramolekularen Bindungslängen FDE die Minima der Potentialhyperfläche für intermolekulare Abstände von konventionellen Methoden um etwa 0.1 \AA abweichen können. Hierbei wurden sowohl zu große als auch zu kleine Abstände beobachtet. Durch Hinzunahme von Freeze-and-Thaw-Iterationen kann in Tabelle 7.3 ein Wechsel von überschätzter Abstoßung der Subsysteme zu einem (deutlich) unterschätzten Intersubsystem-Abstand festgestellt werden, also eine zu starke Polarisierung der Umgebung durch FT-Iterationen. Hierzu ist zu sagen, dass die in dieser Arbeit gewählte Funktionalkombination aus PBE und PW91k gute Gesamtenergien liefert,^{153–158} jedoch ist so nicht zwangsläufig eine gute Reproduktion der Minima der Potentialhyperflächen gegeben. Diese sind weiterhin ein ungelöstes Problem der FDE-Methode. Wie bereits an anderer Stelle diskutiert, sind alle bekannten Funktionale für die kinetische Energie mit signifikanten Fehlern behaftet. Die Beobachtung von Wesolowski *et al.*, dass das Thomas-Fermi-Funktional bessere Ergebnisse liefern kann,^{120,156} konnte bei den hier verwendeten Systemen nicht reproduziert werden. Ein Versuch die Potentialenergiehyperflächen durch entsprechende Dispersionskorrekturen zu verbessern, kann zu einer Verschlechterung der Wechselwirkungsenergie führen und ist deshalb nicht als allgemeine Strategie zu empfehlen.¹⁵⁸ Auf diese Problematik sei an dieser Stelle jedoch nur hingewiesen, eine Lösung ist nicht Gegenstand der Arbeit. Auf eine systematische Suche nach einer idealen Kombination aus Austausch-Korrelations- und kinetischen Energie-Funktionalen inklusive Dispersionskorrektur für ein gegebenes System, eine gegebene Kombination an Methoden, Anzahl der FT-Iterationen oder den verwendeten Basissatz wird hier verzichtet. Hauptaugenmerk ist stattdessen die Anwendung der implementierten Gradienten auf die populäre Funktionalkombination PBE/PW91k, die recht konsistent auch für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Anwendungen zu angeregten Zuständen mit einem Fehler von etwa $0.1\text{-}0.2 \text{ \AA}$ für Intersubsystem-Bindungen in den hier ausgewählten Beispielen behaftet ist.^{9,90,108}

Weiterhin ist zu beachten, dass Supermolekülansätze unter dem sogenannten Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) leiden, was häufig zu überschätzten Bindungsstärken und so zu einer Unterschätzung der Bindungsabstände führt. Da im FDE-Ansatz keine Orbitale aus verschiedenen Subsystemen überlappen, existiert der BSSE in FDE nicht zwischen den Subsystemen.⁹

8. Untersuchung angeregter Zustände mit FDEu-TDA

In diesem Kapitel werden Anwendungen an zwei Modellsystemen zu den Eigenschaften und Gradienten angeregter Zustände mit FDEu-TDA-Methoden präsentiert und mit entsprechenden Supermolekülrechnungen verglichen. Zum einen wird ein Komplex aus 4-Aminophthalimid (4AP) und zwei Wassermolekülen betrachtet. Dessen S_1 -Zustand weist eine große solvatochrome Rotverschiebung verglichen mit dem isolierten Molekül auf. Außerdem wird ein Dimer aus zwei Benzonitril-Molekülen betrachtet, wobei insbesondere auf die Geometrie des ersten angeregten Singulett-Zustands eingegangen wird.

Die Anwendung umfasst drei Austausch-Korrelations-Funktionale für das aktive Subsystem: PBE als Beispiel für ein Funktional vom Typ GGA⁵⁸, B3LYP⁷⁰ als Hybrid-Funktional und das RS-Funktional CAMB3LYP.⁷ Im Falle des CAMB3LYP-Funktionals wird die eingefrorene Umgebung mit B3LYP beschrieben, wobei Testrechnungen gezeigt haben, dass die Ergebnisse von CAMB3LYP-in-B3LYP wenig von CAMB3LYP-in-CAMB3LYP abweichen. Das Austausch-Korrelations-Funktional für die nichtadditiven FDE-Beiträge ist PBE.⁵⁸ Das Funktional für die nichtadditive kinetische Energie ist PW91k.⁸⁰ In allen Fällen wird Grimmes D3-Korrektur^{133,134} in der FDE-Wechselwirkungsenergie verwendet. Für Supermolekülrechnungen wird die D3-Korrektur auf das gesamte System angewandt. Testrechnungen mit der D3-Korrektur für das aktive System liefern Werte, die in allen hier angegebenen Stellen mit den Ergebnissen ohne die Dispersionskorrektur übereinstimmen. Es wird wie bereits im letzten Kapitel jeweils nur das Zielsystem optimiert, während die Geometrien der Umgebung unverändert bleiben. Für Optimierungen wird, insofern nicht anders vermerkt, das Gitter 3 verwendet. Zur Berechnung der Anregungsenergien und Dipolmomente dient eine Rechnung mit Gitter 5 auf Grundlage der optimierten Struktur.

Die 4AP-Geometrieoptimierung wurden mit Standard-Konvergenzkriterien durchgeführt, siehe Tabelle 7.1. Für das Benzonitril-Dimer wurden die Strukturen zu Kriterien, die um Faktor zehn strenger sind als der Standard, konvergiert. Wenn nicht anders vermerkt wurden keine Freeze-and-Thaw-Iterationen durchgeführt (FT[0]). Für alle Supermolekülrechnungen wurde, wenn nicht anders vermerkt, ebenfalls das KOALA-Programm verwendet. Hierbei wird wie bei den Anwendungen zu Grundzustands-Gradienten die Geometrie der Teile des Systems, die in den entsprechenden FDEu-Optimierungen nicht zum aktiven Subsystem gehören, festgehalten.

Ein Vergleich numerischer und analytischer Gradienten zur Verifizierung der Implementierung befindet sich in Anhang B.1. Dieses Kapitel orientiert sich an Referenz 9, in der die vorliegenden Ergebnisse publiziert wurden.

8.1 4-Aminophthalimid-Wasser-Komplex

Das Fluoreszenz-Spektrum des 4-Aminophthalimid-(4AP)-Moleküls reagiert sehr sensibel auf eine polare Umgebung, besonders wenn Wasserstoffbrückenbindungen zu den Lösungsmittelmolekülen möglich sind.^{159,160} Für isoliertes 4AP wurde experimentell für den 0-0-Übergang vom Grundzustand in den S_1 -Zustand eine Anregungsenergie von 3.59 eV gemessen.^{161,162} Chen *et al.* haben einen $4AP-(H_2O)_2$ -Komplex (siehe Abbildung 8.1) beobachtet, dessen 0-0-Übergang um 0.31 eV rotverschoben ist, also bei 3.28 eV liegt.¹⁶⁰ TDDFT-Rechnungen von Wang *et al.* zu diesem Komplex zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesem Wert.¹⁶³ Die vertikale TDDFT-Anregungsenergie für das isolierte Molekül beträgt 3.60 eV, mit Wasser dagegen 3.32 eV. Zusätzlich werden von Wang *et al.* Emissionsenergien basierend auf der S_1 -optimierten Struktur von 3.08 eV für das isolierte 4AP und 2.74 eV für den Komplex angegeben, was einer solvatochromen Verschiebung von 0.34 eV entspricht.¹⁶³ Die solvatochrome Verschiebung des S_1 -Zustands wird mit FDE-Methoden untersucht und die Ergebnisse mit dem Supermolekülansatz verglichen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Grund- und S_1 -Zustand des isolierten Moleküls mit konventionellen Methoden optimiert und die entsprechende vertikale Übergangsenergie berechnet. Zusätzlich wurde der $4AP-(H_2O)_2$ -Komplex mit B3LYP/def2-TZVP^{149,150} und Gitter 3 mithilfe des TURBOMOLE-Programms für den Grundzustand optimiert. Ausgehend von dieser Struktur wurde der S_1 -Zustand des $4AP-(H_2O)_2$ -Komplexes mit verschiedenen FDEu-Methoden optimiert, wobei die Geometrie der Wassermoleküle festgehalten wurde. Die Geometrie des S_1 -Zustands wurde ebenfalls mit dem Supermolekül-Ansatz optimiert, wobei auch hier die Koordinaten beider Wassermoleküle festgehalten wurden. Weiterhin wurde die Grundzustandsstruktur mit B3LYP-in-B3LYP/def2-TZVP optimiert. Für den FDE-Ansatz besteht die Umgebung aus den zwei Wassermolekülen, die jeweils ein Subsystem ausmachen. Als Basissatz dienen def2-SVP und def2-SVPD.^{148,150} Mit FDE kann ohne weiteres das Dipolmoment des 4AP-Moleküls in seiner Umgebung berechnet werden, welches beispielsweise ein Nebenprodukt der Gradientenrechnung ist. Dies ist mit konventionellen Methoden nicht direkt zugänglich, das Dipolmoment des gesamten Systems wäre das Ergebnis einer entsprechenden Rechnung.

Die Ergebnisse für das isolierte 4AP können in Tabelle 8.1 gefunden werden. Anzumerken ist, dass für PBE/def2-SVP in der Grundzustandsgeometrie der Zielzustand als S_2 identifiziert werden kann, also die Ordnung der Zustände sich für diese Kombination ändert. Es ist allgemein zu erkennen, dass als Fehler durch die TDA-Näherung sowohl für die vertikale Anregungs- als auch die Emissionsenergie in etwa 0.2 eV angenommen werden kann. Die Differenz dieser ist jedoch nahezu identisch mit einer Abweichung von 0.04 eV. Das PBE-Funktional liefert um etwa 0.5 eV niedrigere Übergangsenergien als das B3LYP-Funktional, während diese für CAMB3LYP um 0.6 blauverschoben sind. Die Differenz zwischen beiden Übergangsenergien weist im Vergleich mit

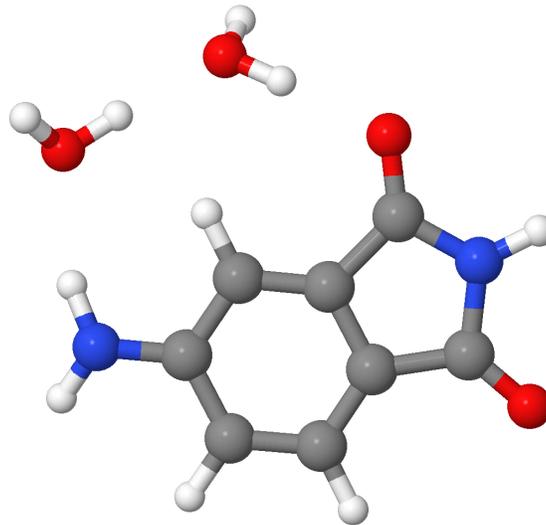


Abbildung 8.1: $4AP-(H_2O)_2$ -Komplex wie er aus einer B3LYP/def2-TZVP-Rechnung optimierung erhalten wurde. Kohlenstoffatome in grau, Wasserstoffatome in weiß, Stickstoffatome in blau und Sauerstoffatome in rot. Entnommen aus Referenz 9.

Tabelle 8.1: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 1 aus Referenz 9. Vertikale Anregungsenergien (VAE), vertikale Emissionsenergien (VEE) und deren Differenz in eV für das isolierte 4AP-Molekül. Zusätzlich ist das Dipolmoment in atomaren Einheiten angegeben. Die einheitenlosen Oszillatorstärken sind in Klammern angegeben.

Methode	Basis	VAE	VEE	$\Delta_{\text{VAE-VEE}}$	Dipol ^b
PBE	def2-SVP	3.29 (65·10 ⁻³)	2.84 (44·10 ⁻³)	0.45	3.94
PBE	def2-SVPD	3.19 (63·10 ⁻³)	2.76 (45·10 ⁻³)	0.43	4.14
B3LYP	def2-SVP	3.83 (82·10 ⁻³)	3.34 (64·10 ⁻³)	0.50	3.90
B3LYP	def2-SVPD	3.72 (83·10 ⁻³)	3.24 (64·10 ⁻³)	0.48	4.04
CAMB3LYP	def2-SVP	4.32 (89·10 ⁻³)	3.74 (81·10 ⁻³)	0.57	3.69
CAMB3LYP	def2-SVPD	4.19 (89·10 ⁻³)	3.62 (80·10 ⁻³)	0.57	3.84
B3LYP TDDFT ^a	def2-TZVP	3.60 (70·10 ⁻³)	3.08	0.52	
Exp. ^a		3.59			

^a Referenzen 160,163. ^b Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments in atomaren Einheiten.

B3LYP jedoch nur eine Abweichung von weniger als 0.1 eV auf.

Die Ergebnisse für die Gleichgewichtsstruktur im Grundzustand des 4AP-(H₂O)₂-Komplexes sind in Tabelle 8.2 zu finden. Hierbei werden für jedes Funktional drei Anregungsenergien berechnet: Zum einen mit konventionellem TDA und der B3LYP/def2-TZVP-Struktur, weiterhin mit FDE auf Basis der gleichen B3LYP/def2-TZVP-Struktur sowie mit FDE bei festgehaltener B3LYP-in-B3LYP/def2-TZVP FDEu-optimierter Geometrie. Die Supermolekül-Ergebnisse liefern eine Verschiebung der vertikalen Anregungsenergien gegenüber dem isolierten Molekül von etwa 0.2 eV für das PBE-Funktional und etwa 0.3 eV für B3LYP und CAMB3LYP. Letzteres ist eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Verschiebung von 0.31 eV.¹⁶⁰

Der Einfluss der FDE-Näherung kann durch den Vergleich der Anregungsenergien bei identischer Struktur untersucht werden. Der Fehler der FDE-Methode liegt für alle Funktionale und Basissätze zwischen 0.1 und 0.15 eV, also etwas weniger als der Fehler, der sich durch die TDA-Näherung ergibt. Da dieser Fehler in etwa die halbe solvatochrome Verschiebung ausmacht, ist diese für den FDE-Fall in etwa halb so groß wie in der Supermolekülrechnung.

Zusätzlich wird der Fehler in den Anregungsenergien bei Verwendung der FDEu-optimierten Struktur anstelle der Supermolekül-Gleichgewichtsgeometrie untersucht. Dieser ist in etwa 0.01 eV, also eine Größenordnung kleiner als der Fehler durch die FDE-Methode selbst. Hieraus lässt sich schließen, dass die Abweichungen zu den Supermolekül-Ergebnissen in diesem Fall vor allem durch den FDE-Ansatz selbst und nicht die zugehörige FDEu-Gleichgewichtsgeometrie verursacht werden. Die entsprechenden DFT-in-DFT-optimierten Strukturen stellen also zumindest für die Anregungsenergien eine gute Näherung zu den DFT-optimierten Strukturen dar.

Die Ergebnisse für die optimierte Struktur des S₁-Zustands des 4AP-(H₂O)₂-Komplexes sind in Tabelle 8.3 zu finden. Die Supermolekülergebnisse geben ein ähnliches Bild wie für die vertikalen Anregungsenergien: Der Fehler der TDA-Methode beträgt in etwa 0.2 eV, während PBE die Emissionsenergie verglichen mit B3LYP um etwa ein halbes Elektronenvolt unterschätzt und CAMB3LYP überschätzt. Die solvatochrome Verschiebung ist jedoch mit etwa 0.35 eV eine gute Reproduktion der 0.34 eV aus der TDDFT-Rechnung.¹⁶³ Die Emissionsenergien werden mit FDEu um etwa 0.2 eV überschätzt, die solvatochrome Verschiebung wird um etwa die gleiche

Tabelle 8.2: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 2 aus Referenz 9. Vertikale Anregungsenergien (VAE) und solvatochrome Verschiebung (Δ) in eV für den 4AP-(H₂O)₂-Komplex. Die einheitenlosen Oszillatorstärken sind in Klammern angegeben.

Methode	Basis	VAE	Δ^c
PBE ^a	def2-SVP	3.08 (76·10 ⁻³)	-0.21
PBE-in-PBE ^a	def2-SVP	3.22 (75·10 ⁻³)	-0.07
PBE-in-PBE ^b	def2-SVP	3.21 (73·10 ⁻³)	-0.08
PBE ^a	def2-SVPD	3.01 (76·10 ⁻³)	-0.18
PBE-in-PBE ^a	def2-SVPD	3.13 (75·10 ⁻³)	-0.06
PBE-in-PBE ^b	def2-SVPD	3.12 (73·10 ⁻³)	-0.07
B3LYP ^a	def2-SVP	3.54 (100·10 ⁻³)	-0.30
B3LYP-in-B3LYP ^a	def2-SVP	3.68 (97·10 ⁻³)	-0.16
B3LYP-in-B3LYP ^b	def2-SVP	3.67 (94·10 ⁻³)	-0.16
B3LYP ^a	def2-SVPD	3.46 (99·10 ⁻³)	-0.26
B3LYP-in-B3LYP ^a	def2-SVPD	3.57 (96·10 ⁻³)	-0.15
B3LYP-in-B3LYP ^b	def2-SVPD	3.57 (93·10 ⁻³)	-0.15
CAMB3LYP ^a	def2-SVP	3.99 (118·10 ⁻³)	-0.33
CAMB3LYP-in-B3LYP ^a	def2-SVP	4.12 (117·10 ⁻³)	-0.20
CAMB3LYP-in-B3LYP ^b	def2-SVP	4.12 (108·10 ⁻³)	-0.20
CAMB3LYP ^a	def2-SVPD	3.89 (116·10 ⁻³)	-0.30
CAMB3LYP-in-B3LYP ^a	def2-SVPD	4.00 (111·10 ⁻³)	-0.19
CAMB3LYP-in-B3LYP ^b	def2-SVPD	4.00 (107·10 ⁻³)	-0.19

^a Gleichgewichtsstruktur aus einer B3LYP/def2-TZVP-Supermolekül-Optimierung.

^b Gleichgewichtsstruktur aus einer B3LYP-in-B3LYP/def2-TZVP-FDEu-Optimierung.

^c Solvatochrome Verschiebung in eV relativ zu Spalte „VAE“ in Tabelle 8.1.

Tabelle 8.3: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 3 aus Referenz 9. Vertikale Emissionsenergien (VEE) und solvatochrome Verschiebung (Δ) in eV für den 4AP-(H₂O)₂-Komplex. Die einheitenlosen Oszillatorstärken sind in Klammern angegeben.

Methode	Basis	VEE	Δ^a	Dipol ^b
PBE	def2-SVP	2.40 (48·10 ⁻³)	-0.44	
PBE-in-PBE	def2-SVP	2.63 (47·10 ⁻³)	-0.21	4.44
PBE	def2-SVPD	2.38 (48·10 ⁻³)	-0.39	
PBE-in-PBE	def2-SVPD	2.56 (47·10 ⁻³)	-0.21	4.55
B3LYP	def2-SVP	2.95 (71·10 ⁻³)	-0.39	
B3LYP-in-B3LYP	def2-SVP	3.13 (69·10 ⁻³)	-0.21	4.45
B3LYP	def2-SVPD	2.89 (71·10 ⁻³)	-0.35	
B3LYP-in-B3LYP	def2-SVPD	3.04 (68·10 ⁻³)	-0.19	4.54
CAMB3LYP	def2-SVP	3.39 (96·10 ⁻³)	-0.35	
CAMB3LYP-in-B3LYP	def2-SVP	3.56 (90·10 ⁻³)	-0.18	4.25
CAMB3LYP	def2-SVPD	3.30 (95·10 ⁻³)	-0.32	
CAMB3LYP-in-B3LYP	def2-SVPD	3.45 (88·10 ⁻³)	-0.18	4.35

^a Solvatochrome Verschiebung in eV relativ zu Spalte „VEE“ in Tabelle 8.1. ^b Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments des aktiven Subsystems in atomaren Einheiten.

Differenz mit FDE unterschätzt.

8.2 Das Benzonitril-Dimer

Studien von Schmitt *et al.* weisen darauf hin, dass der S₁-Zustand des Benzonitril-Dimers auf einem der beiden Monomere lokalisiert ist.¹⁶⁴ Mit konventionellen Methoden können jedoch tief liegende Anregungen auf dem zweiten Monomer oder Charge-Transfer-Anregungen zwischen den Monomeren auftreten. Soll nun eine Struktur-optimierung dieses Zustands erfolgen, so kann sich die Reihenfolge der angeregten Zustände im Laufe einer Geometrie-Optimierung ändern. Wenn zwei (oder mehrere) solcher Zustände energetisch sehr nahe liegen, so ist Vorsicht geboten. An dieser Stelle wurde für Supermolekül-Optimierungen der zu optimierende angeregte Zustand mithilfe des Dipolmoments, der

Oszillatorstärken und der Differenzdichte identifiziert und sichergestellt, dass der richtige Zustand optimiert wird. Dies ist im Fall des Benzonitril-Dimers noch vergleichsweise einfach. Für eine auf dem aktiven Subsystem lokalisierte Anregung in einer beliebig komplexen Umgebung kann auch die Optimierung der Struktur im angeregten Zustand beliebig komplex werden. Außerdem bedeutet das Auftreten von hier nicht weiter interessanten, energetisch tief liegenden Anregungen, dass mehr angeregte Zustände in der Rechnung angefordert werden müssen, was sich negativ auf

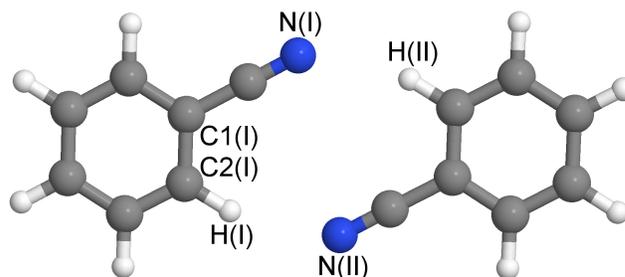


Abbildung 8.2: Benzonitril-Dimer inklusive Benennung der relevanten Atome. I bezeichnet das aktive Monomer, II das Umgebungs-Monomer. Kohlenstoffatome in grau, Wasserstoffatome in weiß, Stickstoffatome in blau und Sauerstoffatome in rot. Entnommen aus Referenz 9.

die Rechenzeit oder den benötigten Speicher auswirken kann.

Mit FDEu berechnete Anregungen sind hingegen stets auf dem aktiven Subsystem lokalisiert. Folglich fallen für FDEu alle jenen Anregungen, die in der Umgebung lokalisiert sind, sowie alle Charge-Transfer-Anregungen zwischen den Subsystemen weg, was die Problemstellung erheblich vereinfachen kann. Die Ergebnisse der Optimierung des Benzonitril-Dimers für den FDE- und Supermolekül-Ansatz werden im Folgenden verglichen.

Der Grundzustand des Benzonitril-Dimers wurde zunächst mit B3LYP/def2-SVP/Gitter 4 optimiert. Eines der beiden Monomere wurde im Folgenden in allen Optimierungen in dieser Geometrie eingefroren, während das andere optimiert wurde. Es sei erwähnt, dass die Wechselwirkungsenergie des Benzonitril-Dimers sehr gering ist und damit auch die Potentialenergiehyperfläche sehr flach verläuft. Sizova *et al.* beispielsweise schätzen die Bindungsenergie auf etwa -5.6 kJ/mol.¹⁶⁵ Dementsprechend können auch kleine Fehler in der Energie zu einem großen Fehler in der Geometrie führen.

Verglichen werden im Folgenden die Abstände des Stickstoff-Atoms der Nitrilgruppe des aktiven Subsystems I zu einem Wasserstoff des eingefrorenen Monomers II, II, N(I)–H(II), der umgekehrte Fall H(I)–N(II), sowie, repräsentativ für intramolekulare Abstände, die C1(I)–C2(I)-Bindung, die nach Schmitt *et al.* die größte Änderung bei Anregung aufweist, siehe Tabelle 5 in Referenz 164 und Abbildung 8.2.

Die Ergebnisse für den Grundzustand können in Tabelle 8.4 gefunden werden. Die Abweichung in den zwischenmolekularen Bindungslängen der FDEu-Strukturen beträgt hierbei bis zu 0.2 Å, wobei die Abstände stets unterschätzt werden. Die intramolekulare C1(I)–C2(I)-Bindungslänge aus der konventionellen Rechnung wird mit FDEu mit einer Genauigkeit von 0.001 Å reproduziert.

GGA-Funktionale unterschätzen die Anregungsenergien von Charge-Transfer-Übergängen deutlich. Soll nun die erste lokale Anregung des Ziel-Monomers berechnet werden, so entspricht dies dem S_6 -Zustand für PBE/def2-TZVP. Hierbei sind vier Charge-Transfer-Anregungen sowie die Anregung des eingefrorenen Monomers vor der gesuchten Anregung. Mit FDEu ist der Zielzustand in allen hier untersuchten Geometrien stets S_1 . In Tabelle 8.5 sind die vertikalen Anregungsenergien, vertikale Emissionsenergien sowie adiabatische Anregungsenergien des Dimers zu finden. Weiterhin kann dort die Bezeichnung des Zielzustands in der Grundzustandsgeometrie gefunden werden. Die Oszillatorstärken und das Dipolmoment (für die FDE-Rechnungen) sind angegeben, um die korrekte Zuordnung des Zustands zu verdeutlichen. Weiterhin ist der Zielzustand in seiner Nummerierung in der Grundzustands-Gleichgewichtsstruktur gegeben, um die Problematik der tiefliegenden Anregungen zu verdeutlichen. Der Fehler in den Übergangsenergien ist kleiner als 0.01 eV, was erneut verdeutlicht, dass es sich hierbei um eine lokalisierte Anregung handelt. Einzig in der PBE/def2-TZVP-optimierten Struktur des angeregten Zustands kann eine größere Abweichung beobachtet werden. Die adiabatische Anregungsenergie ist konsistent mit FDE, während sowohl die Emissionsenergie als auch die Oszillatorstärke darauf hindeuten, dass der elektronische Grundzustand in dieser Geometrie schlecht beschrieben ist. Zu dieser Geometrie wurden mehrere Rechnungen mit sowohl TURBOMOLE als auch KOALA sowie den Funktionalen B3LYP und PBE durchgeführt, die dieses pathologische Verhalten reproduzieren konnten. Die entsprechende FDE-Optimierte Struktur (PBE-in-PBE/def2-TZVP) zeigt kein derartiges Verhalten.

In Tabelle 8.6 können die ausgewählten Bindungslängen für die optimierte Struktur des angeregten Zustands gefunden werden. Hierbei wird für den intramolekularen C1(I)–C2(I)-Abstand

Tabelle 8.4: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 4 aus Referenz 9. Inter- und Intramolekulare Bindungslängen in Ångstrom für den Grundzustand des Benzonitril-Dimers.

Methode	Basis	N(I)–H(II)	H(I)–N(II)	C1(I)–C2(I)
PBE	def2-SVP	2.314	2.285	1.415
PBE-in-PBE	def2-SVP	2.216	2.254	1.415
PBE	def2-TZVP	2.352	2.367	1.407
PBE-in-PBE	def2-TZVP	2.233	2.267	1.408
B3LYP	def2-SVP	2.324	2.315	1.408
B3LYP-in-B3LYP	def2-SVP	2.179	2.231	1.408
B3LYP	def2-TZVP	2.371	2.391	1.399
B3LYP-in-B3LYP	def2-TZVP	2.197	2.246	1.400

Tabelle 8.5: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 5 aus Referenz 9. Vertikale Anregungsenergien (VAE), vertikale Emissionsenergien (VEE) sowie adiabatische Anregungsenergien (AAE) in eV für das Benzonitril-Dimer. Zusätzlich ist das Dipolmoment in atomaren Einheiten angegeben. Die einheitenlosen Oszillatorstärken sind in Klammern angegeben.

Methode	Basis	Zustand ^a	VAE	AAE ^b	VEE	Dipole ^c
PBE	def2-SVP	S ₅	4.83 (60·10 ⁻³)	4.69	4.54 (79·10 ⁻³)	
PBE-in-PBE	def2-SVP	S ₁	4.83 (48·10 ⁻³)	4.69	4.54 (62·10 ⁻³)	1.83
PBE	def2-TZVP	S ₆	4.83 (76·10 ⁻³)	4.68	4.41 (11·10 ⁻³)	
PBE-in-PBE	def2-TZVP	S ₁	4.83 (53·10 ⁻³)	4.69	4.54 (71·10 ⁻³)	1.98
B3LYP	def2-SVP	S ₂	5.14 (60·10 ⁻³)	5.00	4.86 (119·10 ⁻³)	
B3LYP-in-B3LYP	def2-SVP	S ₁	5.15 (74·10 ⁻³)	5.00	4.86 (98·10 ⁻³)	1.92
B3LYP	def2-TZVP	S ₂	5.13 (79·10 ⁻³)	4.99	4.84 (141·10 ⁻³)	
B3LYP-in-B3LYP	def2-TZVP	S ₁	5.13 (79·10 ⁻³)	4.99	4.85 (109·10 ⁻³)	2.07

^a Nummerierung der Zustände bezieht sich auf die Grundzustands-Geometrie. ^b Ohne Nullpunktsenergie-Korrektur. ^c Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments des aktiven Subsystems I in atomaren Einheiten.

ebenfalls eine Abweichung zwischen FDE und dem konventionellen TDA-Ergebnis von etwa 0.001 Å festgestellt. Die FDE-Strukturen zeigen wie bereits für den Grundzustand zu kleine intermolekulare Bindungslängen, wobei der Fehler hier mit 0.13 Å etwas kleiner ist. Der Fehler von FDE in der intermolekularen Bindungslängen-Änderung von Grund- zu angeregtem Zustand ist kleiner als 0.07 Å.

8.3 Diskussion der Ergebnisse

Zu der Diskussion der Ergebnisse sei auf Abschnitt 7.5 hingewiesen, in der die Grundzustandsgeometrien besprochen wurden. Die dort getroffenen Aussagen sind auch für die TDA-Strukturen relevant. Für das 4AP-Molekül konnte gezeigt werden, dass der Fehler in Übergangsenergien durch die FDE-Näherung in etwa 0.2 eV beträgt, während der Fehler durch die FDEu-optimierte Struktur eine Größenordnung kleiner ist. Im Falle des Benzonitrils wurde beobachtet, dass die Fehler bezüglich intermolekularer Distanzen für FDEu-optimierte Strukturen für Grund- und angereg-

Tabelle 8.6: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 6 aus Referenz 9. Inter- und Intramolekulare Bindungslängen in Ångstrom für den ersten lokalen angeregten Zustand des Benzonitril-Dimers. Die Differenz zu der Grundzustandsgeometrie ist in Klammern angegeben.

Methode	Basis	Zustand ^a	N(I)–H(II)	H(I)–N(II)	C1(I)–C2(I)
PBE	def2-SVP	S ₅	2.285 (–0.029)	2.276 (–0.009)	1.446 (+0.031)
PBE-in-PBE	def2-SVP	S ₁	2.164 (–0.052)	2.208 (–0.046)	1.446 (+0.031)
PBE	def2-TZVP	S ₆	2.350 (–0.002)	2.304 (–0.063)	1.438 (+0.031)
PBE-in-PBE	def2-TZVP	S ₁	2.208 (–0.025)	2.249 (–0.018)	1.439 (+0.031)
B3LYP	def2-SVP	S ₂	2.293 (–0.031)	2.288 (–0.027)	1.440 (+0.032)
B3LYP-in-B3LYP	def2-SVP	S ₁	2.169 (–0.010)	2.215 (–0.016)	1.440 (+0.032)
B3LYP	def2-TZVP	S ₂	2.343 (–0.028)	2.338 (–0.053)	1.431 (+0.032)
B3LYP-in-B3LYP	def2-TZVP	S ₁	2.217 (+0.020)	2.262 (+0.016)	1.432 (+0.032)

^a Nummerierung der Zustände bezieht sich auf die Grundzustands-Geometrie.

ten Zustand in der gleichen Größenordnung liegen. Auch für angeregte Zustände sind die Fehler in intramolekularen Bindungslängen sehr klein. Weiterhin konnte dort demonstriert werden, dass FDEu für die Untersuchung lokalisierter Eigenschaften Vorteile gegenüber konventionellen Methoden neben der verbesserten Skalierung aufweist, was beispielsweise in der einfachen Zuordnung des Ziel-Zustands deutlich wird.

9. Untersuchung angeregter Zustände mit FDEu-RICC2

Die Anwendungen zur Behandlung angeregter Zustände mit FDE-RICC2 (und verwandten Methoden) umfasst zwei Abschnitte: Zunächst gilt es die Wahl der Hartree-Fock-Dichte zur Konstruktion des FDE-Potentials des aktiven Subsystems zu beurteilen. Dieser Punkt beinhaltet sowohl eine Betrachtung der so eingeführten Fehler als auch die Untersuchung der Effizienz. Anschließend werden Geometrieoptimierungen auf Basis der FDE-RICC2-Gradienten bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte vorgestellt.

9.1 Die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte für das Ziel-Subsystem

Bereits in Abschnitt 5.4 wurde die Hartree-Fock-Dichte als Option zur Beschreibung der Elektronendichte des Ziel-Subsystems der unrelaxierten CC2-Dichte gegenüber gestellt. Ziel dieses Abschnitts ist ein numerischer Vergleich beider Optionen, im Speziellen für Anwendungen zu angeregten Zustände mit FDE-RICC2. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hartree-Fock-Dichte mit zweierlei Kriterien beurteilt: Zum einen sollen die Abweichungen zu den Ergebnissen der CC2-Dichte für Anregungsenergien und Potentialkurven angeregter Zustände besprochen werden, zum anderen soll die in Abschnitt 5.4 angesprochene Effizienz der HF-Dichte konkretisiert werden. Hierzu werden Rechnungen an fünf Systemen durchgeführt: Vier davon sind biologische Modellsysteme von Zhou *et al.* für Rhodopsin sowie das rote, grüne und blaue Pigment der Zap-

Tabelle 9.1: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 4 in Referenz 131. Dimensionen der vier Modellsysteme.

	Supermolekül				Chromophor		
	def2-TZVP/def2-SVP ^a				def2-TZVP		
	N_n^b	N_{mol}^c	N_{basis}^d	N_{aux}^e	N_n^b	N_{basis}^d	N_{aux}^e
Rhodopsin	366	32	3601	10800	63	1003	2470
Rot	370	29	3629	10884	63	1003	2470
Grün	329	27	3240	9616	63	1003	2470
Blau	356	29	3510	10509	62	997	2455

^a def2-TZVP für das Chromophor, def2-SVP für die Umgebung. ^b Anzahl an Atomen. ^c Anzahl an Molekülen. ^d Anzahl an (kontrahierten sphärischen) Basisfunktionen. ^e Anzahl an (kontrahierten sphärischen) Hilfsbasisfunktionen.

fen.⁸ Für diese werden Anregungsenergien sowie speziell für das Rhodopsin-Modell die Berechnung von Eigenschaften diskutiert. Das fünfte System ist ein Kohlenstoffmonoxid–Wasser–Dimer, dessen Potentialhyperfläche im S_1 -Zustand untersucht wird. In Tabelle 9.7 in Abschnitt 9.2.2 kann ein weiterer Vergleich beider Dichten gefunden werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in zwei Veröffentlichungen publiziert, nämlich Referenz 90 und Referenz 131.

9.1.1 Rechnungen zu biologischen Modellsystemen

Zhou *et al.* haben Modellsysteme für Rhodopsin sowie das rote, grüne und blaue Pigment der Zapfen entworfen und mit TDDFT-in-DFT-Rechnungen untersucht.⁸ Die Strukturen dieser Modellsysteme sind ohne Änderung übernommen worden. In Tabelle 9.1 sind die Dimensionen dieser Systeme dargestellt. Wellenfunktionsmethoden mit Elektronenkorrelation wie das $\mathcal{O}(N^5)$ -skalierende RICC2 sind für die Behandlung angeregter Zustände für derart große Systeme nicht oder zumindest nicht routinemäßig anwendbar. Der FDE-Ansatz reduziert die mit RICC2 zu behandelnde Systemgröße von etwa 360 Atomen auf 63 Atome, was eine realistische Größe für eine RICC2-Rechnung darstellt.

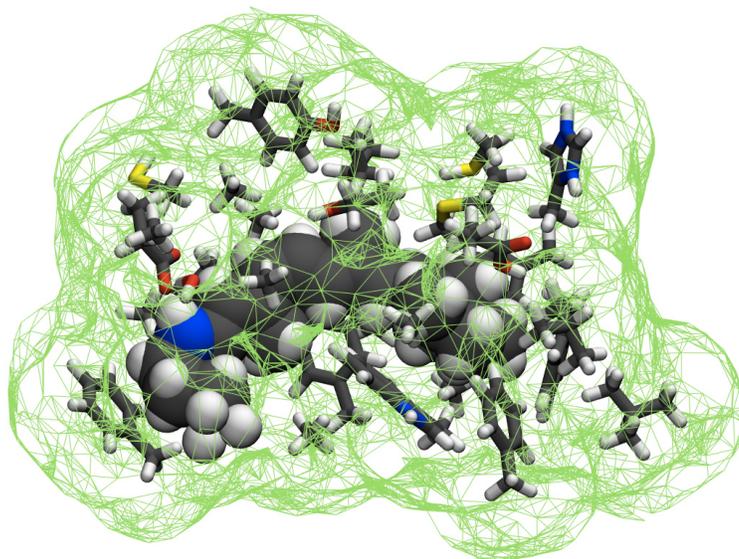


Abbildung 9.1: Rhodopsin-Modell von Zhou *et al.*⁸ inklusive SAS-eff (in grün) wie in der COSMO-Rechnung verwendet. Kohlenstoffatome in grau, Wasserstoffatome in weiß, Stickstoffatome in blau, Schwefelatome in gelb und Sauerstoffatome in rot. Entnommen aus Referenz 131.

Vertikale Anregungsenergien

Im Folgenden werden Ergebnisse aus RICC2-in-PBE-Rechnungen zu diesem System vorgestellt. Die vertikalen Anregungsenergien können in Tabelle 9.2 gefunden werden. Hierzu wird sowohl die CC2- als auch die HF-Dichte zur Konstruktion des FDE-Potentials für das aktive Subsystem verwendet. Die Basis des Chromophors ist def2-TZVP, die der Umgebung def2-SVP. Das conductor-like screening model (COSMO)¹³⁵ mit einer solvent-accessible surface (SAS-eff)¹³⁶ wurde verwendet, um Lösungsmittelleffekte jenseits der expliziten Umgebung zu modellieren, wobei Wasser als Lösungsmittel dient. Die Umgebung wurde mit einer Freeze-and-Thaw-Iteration polarisiert (FT[1]). Zusätzlich wurden Rechnungen zu Laplacetransformiertem scaled-opposite spin RICC2 (LT-SOS-RICC2) durchgeführt. Diese Methode ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, weshalb für Details auf Referenz 131 verwiesen wird. Die Ergebnisse sind der Vollständigkeit halber enthalten.

In Tabelle 9.2 ist zu erkennen, dass die mit der Hartree-Fock-Dichte berechneten Werte für die vertikalen Anregungsenergien für alle Methoden und Systeme um maximal 0.02 eV von den mit der

Tabelle 9.2: In übersetzter Form übernommen von Tabelle 3 in Referenz 131. Vertikale Anregungsenergien in eV mit RICC2-in-PBE und COSMO. Experimentell gemessen wurden die Anregungsenergien 2.49 eV, 2.21 eV, 2.32 eV und 2.92 eV für das Rhodopsin sowie das rote, grüne und blaue Pigment.⁸

	Rhodopsin		Rot		Grün		Blau	
	CC2 ^a	HF ^b						
RICC2-in-PBE	2.62	2.61	2.73	2.72	2.72	2.71	3.39	3.39
LT-SOS-RICC2-in-PBE	2.91	2.90	3.14	3.12	3.14	3.13	3.81	3.81

^a CC2-Dichte für das Chromophor. ^b Hartree-Fock-Dichte für das Chromophor.

CC2-Dichte berechneten Werten abweichen. Die Differenz zwischen RICC2-in-PBE und LT-SOS-RICC2-in-PBE beträgt bis zu 0.3 eV, die Abweichung zu experimentellen Werten beträgt bis zu 0.5 eV, wobei dies zumindest zum Teil auf Probleme mit der Struktur des Modellsystems zurückgeführt werden kann.¹³¹ Der durch die Hartree-Fock-Dichte eingeführte Fehler ist also signifikant kleiner als die Fehler aus der Struktur, der CC2-Methode¹⁶⁶ oder durch den Subsystem-Ansatz mit genäherter kinetischer Energie.

Effizienz

In Referenz 131 wird berichtet, dass eine Berechnung der vertikalen Anregungsenergie mit RICC2-in-PBE + COSMO für das Rhodopsin-Modellsystem mit dem KOALA-Programm etwa fünf Tage auf fünf Intel[®] Xeon[®] E5-2630 v4 @ 2.20GHz-Prozessoren benötigt werden, wenn die HF-Dichte verwendet wird. Die Prozedur umfasst die Hartree-Fock-Iterationen, Makroiterationen, eine Freeze-and-Thaw-Iteration, die Berechnung der RICC2-Amplituden \mathbf{t} , Lagrange-Multiplikatoren $\bar{\mathbf{t}}^{(0)}$ und schließlich der Anregungsenergien, siehe Abbildung 5.2. Hierbei ist die Hartree-Fock-Rechnung, Makroiterationen, eine Freeze-and-Thaw-Iteration, die Berechnung der RICC2-Amplituden und schließlich der Anregungsenergien enthalten. Für ein System von über 360 Atomen können also Anregungsenergien durch die hier vorgestellten Methoden mit Wellenfunktionsmethoden in unter einer Woche routinemäßig erhalten werden, ohne dass hierbei besonders viele Ressourcen wie Prozessoren oder Hauptspeicher verwendet werden müssen.¹³¹

Zusätzlich wurde die Effizienz der Methode bezüglich der Berechnung relaxierter Eigenschaften angeregter Zustände anhand des Rhodopsin-Modells untersucht. Das relaxierte Dipolmoment des S₁-Zustands wurde mit RIADC(2), RICIS(D_∞) und FDE-RICC2 jeweils für das isolierte Chromophor und das biologische Modellsystem mit Umgebung und COSMO berechnet. Das isolierte Chromophor wurde dabei durch Entfernen der Umgebungsmoleküle erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.3 präsentiert. Die Hinzunahme der Umgebung führt also (ohne Geometrierelaxations-Effekte) zu einer solvatochromen Verschiebung von +0.53 eV. Es kann beobachtet werden, dass die Umgebung das Chromophor polarisiert, die Änderung des Dipolmoments wurde auf etwa 2.5 atomare Einheiten (6.3 Debye) geschätzt.

Basierend auf dem Dipolmoment wurde ein Fit des elektrostatischen Potentials (ESP) der Atomladungen mit der RIADC(2)-in-PBE-Methode für das System im Grund- und angeregtem Zustand berechnet. Die durch elektronische Anregung erzeugte Differenz der Atomladungen ist in Abbildung 9.2 graphisch dargestellt, wobei eine Interpretation des Ergebnisses hier nicht erfolgen soll.

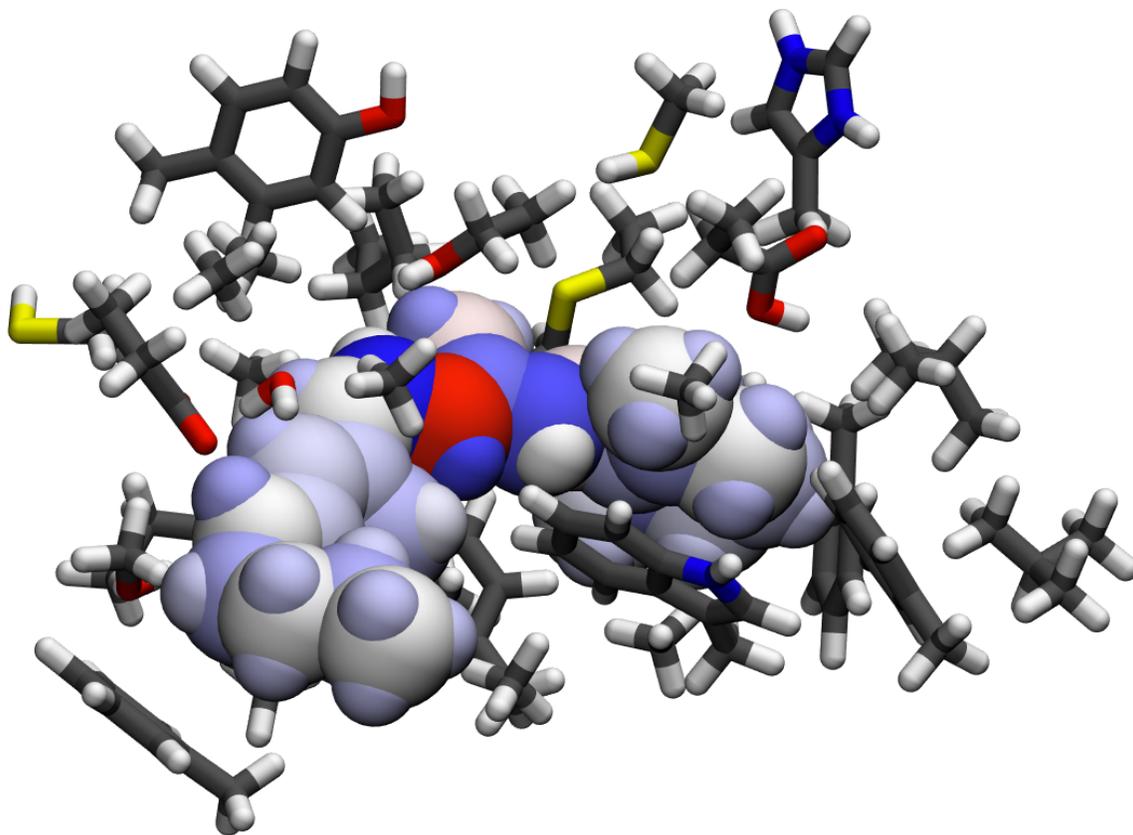


Abbildung 9.2: Änderung der Atomladungen des Rhodopsin-Modells aus Abbildung 9.1 bei elektronischer Anregung, beschrieben mit RIADC(2)-in-PBE und COSMO. Aus einem ESP-Fit erhalten. Für das aktive Subsystem bedeutet blau ein Anstieg der Ladung, rot eine Reduktion der Ladung. Die Farben für die Umgebungsmoleküle sind identisch mit Abbildung 9.1. Entnommen aus Referenz 90.

Die Berechnung relaxierter Eigenschaften mit der HF-Dichte bei vertikaler Anregung mit RICC2-in-PBE und COSMO dauerte ebenfalls fünf Tage auf den fünf Intel® Xeon® E5-2630 v4 @ 2.20GHz-Prozessoren.⁹⁰ Die Gleichheit mit der zuvor zitierten Rechendauer aus Referenz 131 für die Anregungsenergien alleine, das heißt ohne Lagrange-Multiplikatoren für den angeregten Zustand (\bar{N}) oder Orbitalrotations-Multiplikatoren ($\bar{\kappa}$), ist auf eine zwischenzeitliche Verbesserung des KOALA-Programms durch eine effizientere Evaluierung der Integrale zurückzuführen.

Tabelle 9.3: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Anregungsenergien (VAE) und relaxiertes Dipolmoment des angeregten Zustands von Rhodopsin. Für das isolierte Chromophor (Monomer) wurde eine Supermolekül-Rechnung durchgeführt. Für die Verschiebung im Modellsystem mit Umgebung wurde bei der entsprechenden FDE-Methode die Umgebung mit PBE modelliert, das heißt beispielsweise RICC2-in-PBE für RICC2.

Methode	VAE		Dipol ^a	
	Monomer	+ Umgebung ^b	Monomer	+ Umgebung ^b
RICIS(D _∞)	1.97	+0.53	15.377	+2.511
RIADC(2)	1.97	+0.53	15.380	+2.509
RICC2	2.10	+0.51	15.107	+2.562

^a Relaxiertes Dipol-Moment des S₁-Zustands nach vertikaler Anregung in atomaren Einheiten.

^b Verschiebung relativ zum Monomer-Ergebnis

9.1.2 Untersuchungen zum CO–H₂O-Dimer: Potentialkurven

Nun soll ein Blick auf die Potentialhyperfläche des CO–H₂O-Dimers mit RICC2-in-RICC2 geworfen werden, wobei auch hier die CC2-Dichte mit der HF-Dichte verglichen werden. Es ist bekannt, dass die Hartree-Fock-Methode für das Kohlenstoffmonoxid-Molekül ein falsches Vorzeichen für das Dipolmoment liefert,¹⁶⁷ weshalb die Untersuchung der Anwendbarkeit der Hartree-Fock-Dichte in diesem Fall wichtig ist.

Das Vorgehen war wie folgt: Zunächst wurde das gesamte System mit RICC2/def2-TZVP optimiert. Anschließend wurde das CO-Molekül als Ziel-Subsystem ausgewählt und der S₁-Zustand mit RICC2-in-RICC2 + D3/def2-TZVPPD^{149,150} und Gitter 2 bei festen Koordinaten für das Wasser optimiert. Alle weiteren Rechnungen beziehen sich auf den S₁-Zustand des Kohlenstoffmonoxids. Die Wahl der Dichte zur Beschreibung der Umgebung fällt auf die unrelaxierte CC2-Dichte.

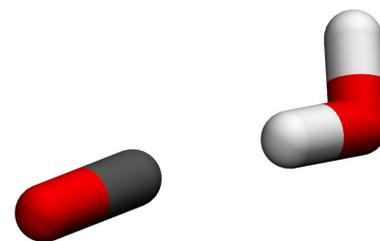


Abbildung 9.3: Der untersuchte Kohlenstoffmonoxid–Wasser–Komplex. Kohlenstoffatome in grau, Wasserstoffatome in weiß und Sauerstoffatome in rot. Entnommen aus Referenz 90.

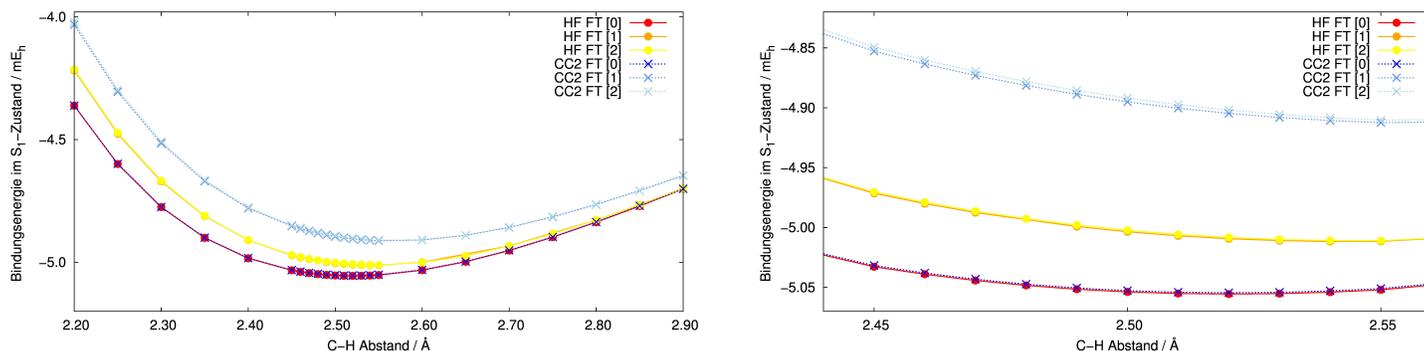


Abbildung 9.4: CO–H₂O-Dimer: Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit des Subsystem-Abstands für RICC2-in-RICC2. Rechts ist der Bereich um das Minimum vergrößert dargestellt. Untersucht wurde die Hartree-Fock-Dichte (HF) und die CC2-Dichte (CC2). Nach Referenz 90.

Tabelle 9.4: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Emissionsenergien aus dem S_1 -Zustand in den Grundzustand des CO–H₂O-Komplexes mit einem C–H-Abstand von 2.53 Å in eV. Eine Supermolekülrechnung mit RICC2 auf diese Geometrie liefert eine Emissionsenergie von 7.308 eV.

FT ^a	CC2 ^b	HF ^c
0	7.331	7.331
1	7.334	7.332
2	7.334	7.332
3	7.334	7.332

^a Anzahl der Freeze-and-Thaw-Iterationen m nach der Notation 'Freeze-and-Thaw [m]'.
^b CC2-Dichte für das Kohlenstoffmonoxid. ^c Hartree-Fock-Dichte für das Kohlenstoffmonoxid.

In Abbildung 9.4 ist die Wechselwirkungsenergie des Systems mit RICC2-in-RICC2/def2-TZVP im ersten (lokalen) angeregten Singulett-Zustand des CO-Moleküls für beide Dichten und bis zu zwei FT-Iterationen in Abhängigkeit des Subsystem-Abstands aufgetragen. Bindungslängen innerhalb der Subsysteme wurden nicht variiert. Auch hier wurde die D3-Korrektur in dem FDE-Wechselwirkungsterm verwendet. Die Wechselwirkungsenergie heißt in diesem Fall die Differenz der FDE-Energie des S_1 -Zustands und Grundzustands-Energie des isolierten Wassermoleküls mit RICC2 plus der S_1 -Energie des isolierten Kohlenstoffmonoxid-Moleküls mit RICC2, ohne dass die Geometrie der isolierten Moleküle verändert wurde. Für FT[0] liefern beide Dichten nahezu identische Potentialkurven. Hierbei ist die Umgebung nicht bezüglich der Dichte des CO-Moleküls polarisiert, jedoch wird das FDE-Potential für das aktive System mit dieser Dichte konstruiert und mit Makroiterationen konvergiert. Wird nun das Umgebungs-Subsystem polarisiert mit FT[1], so unterscheiden sich die Kurven beider Dichten etwas deutlicher. Die Kurve der Hartree-Fock-Dichte ist nahe des Minimums bei 2.5 Å um etwa 0.05 mE_h gegenüber FT[0] verschoben, während die Kurve der CC2-Dichte um etwa 0.15 mE_h verschoben ist. Eine weitere Freeze-and-Thaw-Iteration, also FT[2], liefert praktisch identische Kurven. Hieraus lässt sich schließen, dass selbst für solch ein extremes System besonders für den FT[0]-Fall die HF-Dichte eine sehr gute Näherung zur CC2-Dichte darstellt.⁹⁰

Am Minimum der Potentialkurve, also einem Abstand der Subsysteme von 2.53 Å, soll nun ein Blick auf die Emissionsenergien geworfen werden, siehe Tabelle 9.4. Hierzu wurde RICC2-in-RICC2/def2-TZVP und Gitter 5 verwendet. Hierbei ist zu erkennen, dass selbst für drei FT-Iterationen der Unterschied zwischen HF-Dichte und CC2-Dichte nur etwa 0.002 eV beträgt. Die Abweichung von dem Supermolekül-RICC2-Ergebnis (7.308 eV) beträgt für die CC2-Dichte 0.026 eV, ist also um mehr als Faktor zehn größer.

9.2 Anwendung der RICC2-Gradienten angeregter Zustände

Im Folgenden wird die Auswirkung der FDEu-Näherung auf analytische Gradienten anhand des CO–H₂O-Dimers untersucht. Anschließend werden die bereits in Kapitel 8 mit TDA untersuchten Beispiele des 4AP-(H₂O)₂-Komplexes und Benzonitril-Dimers mit Wellenfunktionsmethoden behandelt.

Als Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierung gelten weiterhin die KOALA-Standard-Konvergenzkriterien, siehe Tabelle 7.1. Für das aktive Subsystem wurde, wenn nicht anders vermerkt, die Hartree-Fock-Dichte zur Berechnung des FDE-Potentials verwendet. Für die Umgebung wurde stets die mit der Methode korrespondierende Dichte verwendet, also beispielsweise bei RICC2-in-RIMP2 die unrelaxierte MP2-Dichte. Das Austausch-Korrelationsfunktional für die nicht-additiven FDE-Beiträge ist PBE.⁵⁸ Das Funktional für die nichtadditive kinetische Energie ist PW91k.⁸⁰ In allen Fällen wird Grimmes D3-Korrektur^{133,134} in der FDE-Wechselwirkungsenergie verwendet. Wie bisher wurde auch hier nur das Zielsystem optimiert, die Koordinaten der Umgebungsmoleküle werden festgehalten. Für Optimierungen wurde das Gitter 2 verwendet. Anregungsenergien und Dipolmomente wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit Gitter 5 berechnet. Für Geometrieoptimierungen wurden keine FT-Iterationen durchgeführt.

Supermolekülrechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit TURBOMOLE Version 7.2¹⁶⁸ durchgeführt. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden in Referenz 90 zur Veröffentlichung eingereicht.

9.2.1 Untersuchungen zum CO–H₂O-Dimer: Genäherte Gradienten

Die hier vorgestellte Interpretation der FDEu-Näherung führt dazu, dass die analytischen Gradienten bei der Durchführung von FT-Iterationen nicht mehr mit den numerischen Gradienten übereinstimmen. Für den Grundzustand wurden in Abschnitt 7.3 bereits ein Vergleich zu der durch genäherte Gradienten erhaltenen Struktur und dem numerischen Minimum vorgestellt. Dort wurde festgestellt, dass die Abweichungen sehr klein sind gegenüber den Fehlern der übrigen getroffenen Näherungen, beispielsweise die schlechte Beschreibung der Potentialhyperfläche aufgrund des genäherten kinetische Energie-Funktional.

Die Güte der genäherten RICC2-in-RICC2-Gradienten angeregter Zustände bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte für das aktive System wird getestet. Das CO–H₂O-Dimer aus Abschnitt 9.1.2 kommt hier erneut zur Anwendung. Die numerischen Gradienten wurden durch eine Auslenkung des entsprechenden Atoms um $\pm 0.0005a_0$ entlang der drei kartesischen Koordinaten berechnet. Als Basis diente def2-TZVP. Es wurde ein sehr großes Referenz-Gitter verwendet um den Fehler zu minimieren, der durch die Änderung des Gitters bei Auslenkung der Geometrie entsteht. Dieser Beitrag ist nicht in den analytischen Gradienten berücksichtigt.

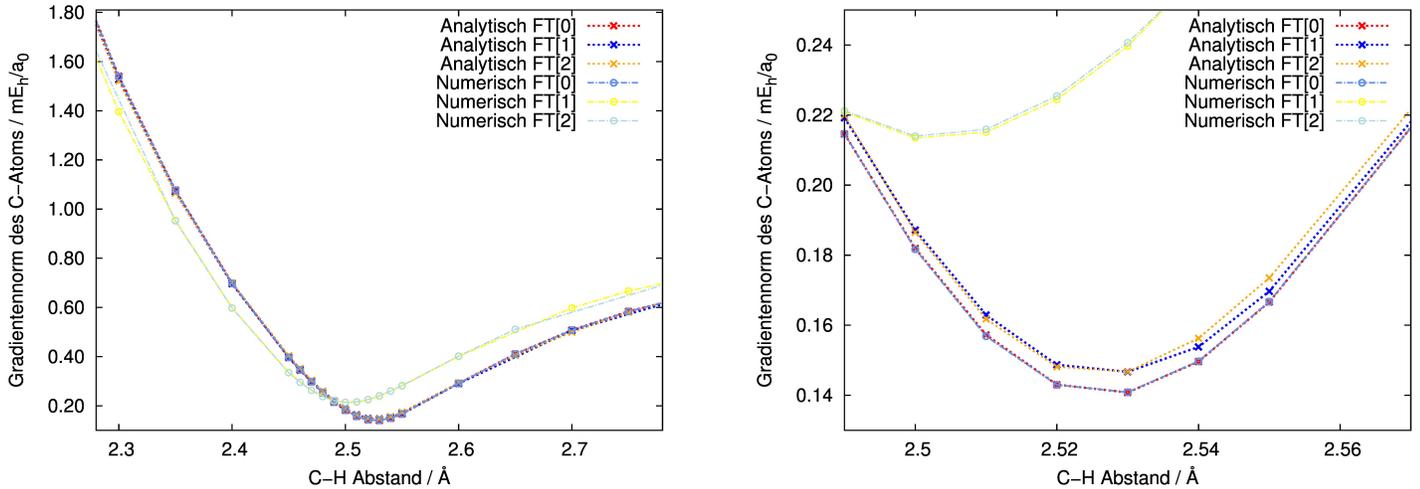


Abbildung 9.5: CO-H₂O-Dimer: Analytischer und numerischer Gradient des Kohlenstoff-Atoms in Abhängigkeit des Subsystem-Abstands für RICC2-in-RICC2 bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte. Rechts ist der Bereich um das Minimum vergrößert dargestellt. Nach Referenz 90.

In Abbildung 9.5 wird der analytische und numerische Gradient des Kohlenstoff-Atoms verglichen. Für FT[0] sind die analytischen Gradienten nicht genähert und somit identisch mit den numerischen, was für eine korrekte Implementierung der Gradienten spricht. Die mit FT[1] berechneten analytischen Gradienten unterschieden sich in der Nähe des Minimums um weniger als 0.01 mE_h/a₀ von denen mit FT[0], die entsprechenden Kurven verlaufen fast identisch mit einem Minimum bei 2.53 Å. Die numerischen Gradienten hingegen unterscheiden sich hiervon stärker. Auch wenn die absolute Abweichung kleiner ist als 0.1 mE_h/a₀, so verschiebt sich beispielsweise die Lage des Minimums zu 2.50 Å. FT[2] unterscheidet sich in beiden Fällen nur marginal von FT[1].

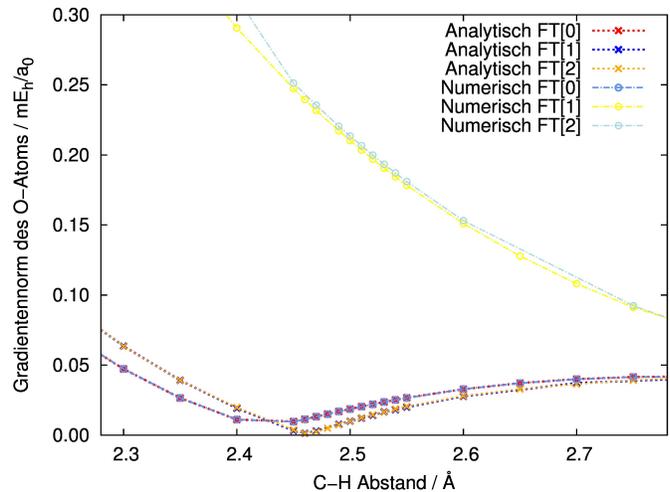


Abbildung 9.6: CO-H₂O-Dimer: Analytischer und numerischer Gradient des Sauerstoff-Atoms von CO in Abhängigkeit des Subsystem-Abstands für RICC2-in-RICC2 bei Verwendung der Hartree-Fock-Dichte.

In Abbildung 9.6 kann der Vergleich für das Sauerstoffatom des Kohlenstoffmonoxids gefunden werden. Der C-O-Abstand wurde zwar ebenfalls mit RICC2-in-RICC2 optimiert, jedoch wurde die def2-TZVPPD-Basis und Gitter 2 verwendet. Daraus resultiert, dass der Gradient des Sauerstoffatoms für FT[0] sehr klein, aber nie null ist. Bei der Polarisation der Umgebung mit FT[1] oder FT[0] wird der numerische Gradient signifikant größer, was von den genäherten analytischen Gradienten nicht reproduziert wird.

Auch wenn die absoluten Abweichungen von numerischen und analytischen Gradienten für beispielsweise FT[1] nicht groß sind, vor allem da der FDE-Beitrag zu den Gradienten im Allgemeinen

sehr klein ist, ist dennoch Vorsicht geboten. In Abschnitt 7.2, Tabelle 7.3 wurde gezeigt, dass die Hinzunahme von FT-Iterationen nicht zwangsläufig die Struktur verbessert und sogar die Abweichung zu dem Supermolekül-Fall durch Überpolarisation vergrößern kann. Im Folgenden wird FT[0] für alle Optimierungen verwendet.

9.2.2 4-Aminophthalimid-Wasser-Komplex

Ein 4AP-(H₂O)₂-Komplex wurde bereits mit FDE-TDA untersucht, siehe Abschnitt 8.1. Hier werden Ergebnisse aus FDE-RICC2- und -RIADC(2)-Rechnungen an diesem System vorgestellt. In Tabelle 9.5 sind analog zu Tabelle 8.1 die Ergebnisse des isolierten Systems vorgestellt. Um einen Vergleich mit experimentellen Werten zu ermöglichen, wurde die Schwingungskorrektur in harmonischer Näherung berechnet. Hierzu wurden numerische Frequenzen mit dem TURBOMOLE-Programm Version 7.2¹⁶⁸ und RICC2/def2-TZVP berechnet. Die Nullpunktsenergie für die Grundzustands-Geometrie beträgt 131.50 mE_h, für die Gleichgewichts-Geometrie des S₁-Zustands 127.23 mE_h. Somit ist die Korrektur für das isolierte Molekül -0.116 eV. Dieser Wert wurde für alle Methoden und Basissätze verwendet. Hier angegeben wird sowohl die korrigierte als auch die nicht korrigierte adiabatische Anregungsenergie.

Aus den Werten in Tabelle 8.1 ergibt sich, dass der experimentelle Wert des 0-0-Übergangs mit RICC2/def2-TZVP um etwa 0.05 eV überschätzt wird. RIADC(2) liefert hier vergleichbar gute Ergebnisse.

In Tabelle 9.6 sind die Ergebnisse für den 4AP-(H₂O)₂-Komplex gesammelt. Auch für das komplexierte System wurde eine Nullpunktskorrektur mit RICC2/def2-TZVP ermittelt, wobei die Schwingungen der Wassermoleküle nicht enthalten sind. Diese beträgt -0.082 eV. Die (korrigierte) adiabatische Anregungsenergie weicht für RICC2/def2-TZVP um weniger als 0.05 eV von dem experimentellen Wert ab, während ADC(2) auch hier vergleichbar gute Ergebnisse liefert. Für die solvatochrome Verschiebung wirken die Fehler allerdings additiv, weshalb hier eine Abweichung von 0.1 eV gegenüber dem Experiment beobachtet werden kann. Das Dipol-Moment für das 4AP-Molekül wurde an dieser Stelle für Supermolekülrechnungen aus einem ESP-Fit¹⁶⁹ extrahiert, indem der Fit für das relaxierte Dipolmoment (des S₁-Zustands) berechnet wurde und anschließend nur die Atome des 4AP berücksichtigt wurden. Für FDE ist das Dipol-Moment ein Nebenprodukt der Rechnung.

Die mit FDE ermittelten adiabatischen Anregungsenergien für die mit FDE optimierten Strukturen weisen einen maximalen Fehler von etwa 0.15 eV auf. Die vertikalen Emissionsenergien sind etwas schlechter beschrieben mit einem Fehler von bis zu 0.22 eV, während die adiabatischen Anregungsenergien einen maximalen Fehler von 0.18 eV aufweisen. Anders als für die Supermolekülrechnungen wird die solvatochrome Verschiebung in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben, hier wirkt sich die Fehlerkompensation also positiv aus.

Auf Grundlage der mit RICC2-in-PBE/def2-TZVP erhaltenen Strukturen für Grund- und angeregten Zustand wurde die Abhängigkeit der Übergangsenergien bezüglich der Anzahl der FT-Iterationen und der verwendeten Dichte, sowohl für das Ziel-Subsystem als auch für die Umgebung, untersucht. Ebenfalls zu den gleichen Strukturen wurde eine Supermolekülrechnung als Vergleich durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.7 dargestellt.

Die erste FT-Iteration führt zu einer Rotverschiebung der vertikalen Übergangsenergien von etwa 0.08 eV, die Auswirkung der zweiten ist kleiner als 0.01 eV. Der Unterschied zwischen der

Tabelle 9.5: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Anregungsenergien (VAE), vertikale Emissionsenergien (VEE) und adiabatische Anregungsenergien (AAE) in eV für das isolierte 4AP-Molekül. Experimentell wurde der 0-0-Übergang bei 3.59 eV gemessen.^{161,162}

Methode	Basis	VAE	VEE	AAE ^a	v-AAE ^b	Dipol ^c
RIADC(2)	def2-SVP	4.259	3.611	3.924	3.808	9.6459
	def2-SVPD	4.083	3.439	3.744	3.628	9.9102
	def2-TZVP	4.149	3.448	3.784	3.668	9.8176
RICC2	def2-SVP	4.235	3.592	3.903	3.787	9.5772
	def2-SVPD	4.053	3.415	3.715	3.599	9.9204
	def2-TZVP	4.118	3.424	3.759	3.643	9.7413
MC-QDPT2 ^d						10.6

^a Ohne Nullpunktsenergie-Korrektur. ^b Mit Nullpunktsenergie-Korrektur von -0.116 eV.

^c Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments in Debye. ^d Aus Referenz 162.

MP2-Dichte und PBE-Dichte beträgt ebenfalls etwa 0.01 eV für vertikale Übergänge, wobei sich dieser zu 0.02 eV für die adiabatische Anregungsenergie summiert. Die Differenz der mit HF- und CC2-Dichte berechneten Übergangsenergien beträgt maximal 0.002 eV. Angesichts der anderen hier beobachteten Fehler ist der Einfluss der Dichte zur Repräsentation des aktiven Subsystems also vernachlässigbar. RICC2-in-RIMP2 mit zwei FT-Iterationen weicht um 0.013 eV von der Supermolekülrechnung ab. Die FDE-Methode liefert also bei der Durchführung von FT-Iterationen eine gute Beschreibung des Systems. Die mit FDE-RICC2 berechneten nullpunktskorrigierten adiabatischen Anregungsenergien weichen um nur 0.01 eV von dem experimentellen Wert ab. RICC2-in-RIMP2 überschätzt hierbei die Übergangsenergie, während RICC2-in-PBE diese unterschätzt.

Tabelle 9.6: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Anregungsenergien (VAE), vertikale Emissionsenergien (VEE), adiabatische Anregungsenergien (AAE) und solvatochrome Verschiebung (Δ) in eV für den 4AP-Wasser-Komplex. Der experimentell beobachtete 0-0-Übergang liegt bei 3.28 eV was eine Rotverschiebung von 0.31 eV gegenüber dem isolierten 4AP bedeutet.¹⁶⁰

Methode	Basis	VAE	VEE	AAE ^a	$\Delta^{a,c}$	v-AAE ^b	v- $\Delta^{b,c}$	Dipol ^d
RIADC(2)	def2-SVP	3.778	3.088	3.424	-0.50	3.342	-0.47	12.24 ^e
	def2-SVPD	3.621	2.971	3.281	-0.46	3.199	-0.43	13.40 ^e
	def2-TZVP	3.691	2.987	3.355	-0.43	3.273	-0.40	13.69 ^e
RICC2	def2-SVP	3.766	3.104	3.430	-0.47	3.348	-0.44	11.96 ^e
	def2-SVPD	3.603	2.978	3.279	-0.44	3.197	-0.40	13.18 ^e
	def2-TZVP	3.669	2.993	3.318	-0.44	3.236	-0.41	13.40 ^e
RIADC(2)-in-PBE	def2-SVP	3.936	3.305	3.609	-0.32	3.527	-0.28	11.12
RIADC(2)-in-PBE	def2-SVPD	3.754	3.148	3.438	-0.31	3.356	-0.27	11.48
RIADC(2)-in-PBE	def2-TZVP	3.795	3.138	3.470	-0.31	3.388	-0.28	11.56
RICC2-in-PBE	def2-SVP	3.915	3.322	3.608	-0.30	3.526	-0.26	11.08
RICC2-in-PBE	def2-SVPD	3.715	3.141	3.410	-0.31	3.328	-0.27	11.49
RICC2-in-PBE	def2-TZVP	3.762	3.137	3.394	-0.36	3.313	-0.33	11.47

^a Ohne Nullpunktenergie-Korrektur. ^b Mit Nullpunktenergie-Korrektur von -0.081 eV.

^c Solvatochrome Verschiebung der AEE in eV relativ zu dem isolierten System, siehe Tabelle

9.5. ^d Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments in Debye. ^e Durch einen ESP-Fit mit

dem KOALA-Programm erhalten (siehe Text).

Tabelle 9.7: Ein Vergleich der mit CC2- und HF-Dichte erhaltenen vertikalen Anregungsenergien (VAE), vertikalen Emmissionsenergien (VEE) und adiabatische Anregungsenergien (AAE) für den mit CC2-in-PBE/def2-TZVP-optimierten 4AP-Wasser-Komplex $[4AP-(H_2O)_2]$ in Abhängigkeit der Anzahl an Freeze-and-Thaw-Iterationen in eV. Der verwendete Basissatz ist def2-TZVPPD für alle Atome. Das DFT-Gitter ist vom Typ 3. Die experimentelle Anregungsenergie für den 0–0-Übergang beträgt 3.28 eV.¹⁶⁰

Methode	FT ^a	aktive Dichte	VAE	VEE	AAE ^b	v-AAE ^c
RICC2-in-PBE	FT[0]	HF	3.748	3.125	3.423	3.342
RICC2-in-PBE	FT[1]	HF	3.664	3.045	3.356	3.275
RICC2-in-PBE	FT[2]	HF	3.655	3.036	3.348	3.267
RICC2-in-PBE	FT[0]	CC2	3.748	3.125	3.422	3.341
RICC2-in-PBE	FT[1]	CC2	3.667	3.047	3.357	3.276
RICC2-in-PBE	FT[2]	CC2	3.657	3.038	3.350	3.269
RICC2-in-RIMP2	FT[0]	HF	3.732	3.109	3.444	3.363
RICC2-in-RIMP2	FT[1]	HF	3.653	3.034	3.379	3.298
RICC2-in-RIMP2	FT[2]	HF	3.645	3.026	3.371	3.290
RICC2-in-RIMP2	FT[0]	CC2	3.732	3.109	3.443	3.362
RICC2-in-RIMP2	FT[1]	CC2	3.655	3.036	3.379	3.298
RICC2-in-RIMP2	FT[2]	CC2	3.646	3.028	3.371	3.290
RICC2 ^d	-	-	3.621	3.002	3.358	3.277

^a Anzahl der Freeze-and-Thaw-Iterationen m nach der Notation 'Freeze-and-Thaw [m]'. ^b Ohne Nullpunktenergie-Korrektur ^c Mit Nullpunktenergie-Korrektur von -0.081 eV. ^d Ebenfalls zu der RIC2-in-PBE/def2-TZVP-optimierten Struktur. ^e RICC2/def2-TZVP-optimierte Struktur.

Tabelle 9.8: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Anregungsenergien (VAE) und vertikale Emissionsenergien (VEE) in eV aus Supermolekül-Rechnungen zum Benzonitril-Dimer.

Methode	Basis	Zustand ^a	VAE	VEE
RIADC(2)	def2-SVP	S ₁	5.094	4.738
RIADC(2)	def2-TZVP	S ₂	5.059	4.703
RIADC(2)	def2-TZVPPD	S ₂	5.031	4.679
RIADC(2)	aug-cc-pVTZ	S ₂	5.021	4.670
RICC2	def2-SVP	S ₁	5.071	4.713
RICC2	def2-TZVP	S ₂	5.034	4.675
RICC2	def2-TZVPPD	S ₂	5.007	4.652
RICC2	aug-cc-pVTZ	S ₂	4.995	4.642

^a Nummerierung der Zustände bezieht sich auf die Grundzustands-Geometrie.

9.2.3 Das Benzonitril-Dimer

Auch das Benzonitril-Dimer, welches bereits in Abschnitt 8.2 diskutiert wurde, soll mit FDE–RICC2 untersucht werden. Hierbei soll erneut ein besonderes Augenmerk auf den Gleichgewichts–Abstand beider Monomere gelegt werden. Für das aktive Subsystem wurde stets die Hartree-Fock-Dichte verwendet. In Tabelle 9.8 können die vertikalen Übergangsenergien für Supermolekül-Methoden gefunden werden, wobei jeweils die mit der entsprechenden Methode optimierte Struktur mit eingefrorener Umgebungsgeometrie zugrunde liegt. Auch hier entspricht der gesuchte Zustand nicht immer dem S₁-Zustand. Anders als bei den GGA-Funktionalen in Abschnitt 8.2 ist dies jedoch alleine auf die auf dem zweiten Monomer lokalisierte elektronische Anregung zurückzuführen.

Entsprechende Ergebnisse für FDE sind in Tabelle 9.9 zu finden. Da die Wechselwirkung beider Subsysteme schwach ist, sind keine großen Abweichungen in den Anregungsenergien gegenüber den konventionellen Methoden zu erkennen. Mit einem Fehler von etwa 0.02 eV für die vertikalen Anregungsenergien und Emissionsenergien ist die Abweichung etwas größer als dies bei FDE–TDA der Fall war (0.01 eV). Der Fehler ist jedoch beispielsweise nur halb so groß wie die Differenz zwischen den Basissätzen def2-TZVP und aug-cc-pVTZ (0.04 eV). Die Wahl der Methode zur Beschreibung der Elektronendichte der Umgebung, untersucht wurden PBE und RIMP2, beeinflusst das Ergebnis um weniger als 0.01 eV.

Inter- und intramolekulare Bindungsabstände für die Gleichgewichts–Strukturen des S₁-Zustands können in Tabelle 9.10 für konventionelle Optimierungen und in Tabelle 9.11 für FDEu gefunden werden. Wie bereits für TDA (siehe Tabelle 8.6) kann eine Abweichung der FDE-Strukturen bezüglich des intramolekularen C1–C2-Abstands von 0.001 Å festgestellt werden. Für die intermolekularen Abstände beträgt der Fehler bis zu 0.174 Å, was ebenfalls konsistent mit TDA ist. Die Verwendung der RIMP2-Dichte für die Umgebung führt nicht zu eindeutig besseren Ergebnissen.

9.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Hartree-Fock-Dichte konnte als eine gute Alternative zu der (unrelaxierten) CC2-Dichte für die Konstruktion des FDE–Potentials des Ziel–Subsystems identifiziert werden. Der Rechenaufwand wird in dieser Variante erheblich reduziert. Der durch die HF-Dichte eingeführte Fehler ist

Tabelle 9.9: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Vertikale Anregungsenergien (VAE) und vertikale Emissionsenergien (VEE) in eV aus FDE-Rechnungen zum Benzonitril-Dimer. Außerdem ist das Dipol-Moment in Debye angegeben.

Methode	Basis	Zustand ^a	VAE	VEE	Dipol ^b
RIADC(2)-in-PBE	def2-SVP	S ₁	5.105	4.753	4.547
RIADC(2)-in-PBE	def2-TZVP	S ₁	5.070	4.718	4.972
RIADC(2)-in-PBE	def2-TZVPPD	S ₁	5.045	4.697	4.964
RIADC(2)-in-PBE	aug-cc-pVTZ	S ₁	5.032	4.686	4.989
RIADC(2)-in-RIMP2	def2-SVP	S ₁	5.101	4.745	4.580
RIADC(2)-in-RIMP2	def2-TZVP	S ₁	5.069	4.716	4.992
RIADC(2)-in-RIMP2	def2-TZVPPD	S ₁	5.042	4.691	4.992
RIADC(2)-in-RIMP2	aug-cc-pVTZ	S ₁	5.031	4.681	5.086
RICC2-in-PBE	def2-SVP	S ₁	5.055	4.728	4.578
RICC2-in-PBE	def2-TZVP	S ₁	5.045	4.690	4.989
RICC2-in-PBE	def2-TZVPPD	S ₁	5.020	4.670	4.987
RICC2-in-PBE	aug-cc-pVTZ	S ₁	5.007	4.659	5.015
RICC2-in-RIMP2	def2-SVP	S ₁	5.081	4.720	4.629
RICC2-in-RIMP2	def2-TZVP	S ₁	5.045	4.690	5.020
RICC2-in-RIMP2	def2-TZVPPD	S ₁	5.018	4.665	5.026
RICC2-in-RIMP2	aug-cc-pVTZ	S ₁	5.007	4.654	5.100

^a Nummerierung der Zustände bezieht sich auf die Grundzustands-Geometrie. ^b Euklidische Norm des relaxierten Dipolmoments des aktiven Subsystems I in Debye.

Tabelle 9.10: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Inter- und Intramolekulare Bindungslängen in Ångstrom aus den Supermolekül-optimierten Geometrien des ersten lokalen angeregten Zustands des Benzonitril-Dimers.

Methode	Basis	N(I) – H(II)	H(I) – N(II)	C1(I) – C2(I)
RIADC(2)	def2-TZVP	2.349	2.349	1.439
RIADC(2)	def2-TZVPPD	2.308	2.315	1.439
RIADC(2)	aug-cc-pVTZ	2.284	2.305	1.439
RICC2	def2-TZVP	2.329	2.334	1.442
RICC2	def2-TZVPPD	2.289	2.299	1.442
RICC2	aug-cc-pVTZ	2.281	2.283	1.442

Tabelle 9.11: In übersetzter Form übernommen aus Referenz 90. Inter- und Intramolekulare Bindungslängen in Ångstrom aus den FDEu-optimierten Geometrien des ersten lokalen angeregten Zustands des Benzonitril-Dimers. Die Differenz zu den Supermolekül-Geometrien (Tabelle 9.10) ist in Klammern gegeben.

Methode	Basis	N(I) – H(II)	H(I) – N(II)	C1(I) – C2(I)
RIADC(2)–in–PBE	def2-TZVP	2.180 (–0.169)	2.228 (–0.121)	1.438 (–0.001)
RIADC(2)–in–PBE	def2-TZVPPD	2.179 (–0.129)	2.230 (–0.085)	1.438 (–0.001)
RIADC(2)–in–PBE	aug-cc-pVTZ	2.180 (–0.104)	2.229 (–0.076)	1.438 (–0.001)
RIADC(2)–in–RIMP2	def2-TZVP	2.289 (–0.060)	2.342 (–0.007)	1.438 (–0.001)
RIADC(2)–in–RIMP2	def2-TZVPPD	2.215 (–0.093)	2.310 (–0.005)	1.439 (+0.000)
RIADC(2)–in–RIMP2	aug-cc-pVTZ	2.239 (–0.045)	2.126 (–0.179)	1.438 (–0.001)
RICC2 –in–PBE	def2-TZVP	2.175 (–0.154)	2.224 (–0.110)	1.441 (–0.001)
RICC2 –in–PBE	def2-TZVPPD	2.172 (–0.117)	2.227 (–0.072)	1.441 (–0.001)
RICC2 –in–PBE	aug-cc-pVTZ	2.172 (–0.109)	2.226 (–0.057)	1.441 (–0.001)
RICC2 –in–RIMP2	def2-TZVP	2.155 (–0.174)	2.312 (–0.022)	1.441 (–0.001)
RICC2 –in–RIMP2	def2-TZVPPD	2.146 (–0.143)	2.317 (–0.018)	1.442 (+0.000)
RICC2 –in–RIMP2	aug-cc-pVTZ	2.249 (–0.032)	2.179 (–0.104)	1.441 (–0.001)

in den untersuchten Anwendungen um mindestens eine Größenordnung kleiner als beispielsweise die Fehler, die durch die genäherten Funktionale für den nicht-additiven Teil des FDE-Potentials, den Basissatz oder der Methodenfehler von beispielsweise RICC2 selbst, siehe Referenz 166, eingeführt werden. Für den FT[0]-Fall wurden nur marginale Unterschiede in der Potentialhyperfläche bei Verwendung der HF-Dichte gegenüber der CC2-Dichte gefunden.

Die hier vorgestellte Methodik ermöglicht einen effizienten Zugang zu Eigenschaften und Gradienten angeregter Zustände mit Wellenfunktions-FDE. Optimierungen mit FDE-RICC2 und –RIADC(2) unter Verwendung der HF-Dichte zeigen ähnliche Fehler wie dies bei FDE-TDA der Fall war. Es wurde zudem gezeigt, dass die durch die FDEu-Optimierung eingeführten Fehler in der Struktur wenig Auswirkung auf die Anregungsenergien haben. Es sei außerdem auf die Diskussionen in Abschnitt 7.5 und 8.3 hingewiesen.

10. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung analytischer Kerngradienten für den Frozen-Density Embedding-Ansatz für den Grundzustand sowie angeregte Zustände. Dies beinhaltet sowohl das dichtefunktionalbasierte TDDFT-TDA als auch für eine Reihe von Wellenfunktionsmethoden. Für die Berechnung der Eigenschaften und Kerngradienten wurde die entkoppelte Näherung zu FDE, FDEu, verwendet. Die effiziente Berechnung der Zwei-Elektronenintegrale wurde durch Density-Fitting gewährleistet.

Die Implementierung erfolgte in dem KOALA-Programm. Hierzu wurden die Strukturen zur Berechnung der Orbitalrotationsparameter für die konventionellen Supermolekül-Methoden grundsätzlich überarbeitet und die entsprechenden Gradienten implementiert. Für Wellenfunktionsmethoden sind die Gradienten für Singulett-Zustände, für TDA für Singulett- und Triplett-Anregungen verfügbar. Darauf basierend wurden diese Programmabschnitte um Routinen zur Berechnung der FDE-Beiträge erweitert.

Als Beispielanwendungen wurde eine Reihe von anorganischen, organischen und biologisch relevanten Systemen betrachtet. Hierbei wurden die mit dem FDEu-Ansatz optimierten Strukturen mit konventionellen Methoden verglichen. Der Fehler in den Intersubsystem-Abständen betrug dabei 0.1-0.2 Å. Wie mit numerischen Tests gezeigt wurde, ist diese Abweichung nicht durch die Gradienten selbst, sondern auf eine Schwäche von FDE bei der Beschreibung von Potentialhyperflächen zurückzuführen. Diese resultiert aus der Ermittlung der kinetischen Energie durch ein genähertes Dichtefunktional. Ein Benchmark für Funktionale, die die Minima der Potentialhyperflächen der Supermolekülmethoden für ein konkretes Beispiel möglichst genau reproduzieren, war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Ein Vergleich von FDE-Rechnungen an der FDE- und Supermolekül-Optimierten Struktur zeigte, dass der Fehler in den intermolekularen Bindungslängen wenig Einfluss auf die Anregungsenergien hat. Der Fehler ist in etwa eine Größenordnung kleiner als die Fehler aus beispielsweise FDE selbst oder der Methodenfehler der zugrunde liegenden konventionellen Methode.

Der FDE-Ansatz bietet einige Vorteile. Es wurde gezeigt, dass die zur Berechnung der RICC2-Gradienten benötigte Zeit annähernd linear mit der Anzahl der Umgebungsmoleküle skaliert. Speziell für die Optimierung angeregter Zustände sei zu erwähnen, dass die Zuordnung des Ziel-Zustands mit FDEu gegenüber konventionellen Methoden zum Teil deutlich vereinfacht ist. Durch die eindeutige Lokalisation der Anregungen auf einem Subsystem reduziert sich die Komplexität der Problemstellung deutlich, wenn Charge-Transfer-Anregungen zwischen Umgebung und Ziel-Subsystem oder lokale Anregungen der Umgebung energetisch nahe an dem Ziel-Zustand liegen. Außerdem sei erwähnt, dass die FDE-Methode nicht unter dem BSSE durch Basisfunktionen auf Umgebungsmolekülen leidet.

Entkoppeltes FDE ohne Durchführung von Freeze-and-Thaw-Iterationen stellt sich als gute Näherung für die Optimierung von Strukturen mit FDE heraus. Da die Subsysteme mit FDE eher zu stark polarisiert werden, ist eine recht deutliche Unterschätzung der zwischenmolekularen Bindungsabstände bei der Durchführung von Freeze-and-Thaw-Iterationen beobachtet worden.

Die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte zur Konstruktion des FDE-Potentials wurde bezüglich Genauigkeit und Effizienz untersucht. Der hierbei entstandene Fehler in den Anregungsenergien und Potentialhyperflächen stellte sich selbst für den extremen Fall des Kohlenstoffmonoxids, dessen Dipolmoment durch Hartree-Fock qualitativ falsch beschrieben wird, als sehr klein heraus. Der Fehler in den Anregungsenergien durch die Verwendung der Hartree-Fock-Dichte lag zwischen 0.001 und 0.01 eV. Dem gegenüber steht eine deutlich verkürzte Rechenzeit, so dass für ein System mit über 360 Atomen mit RICC2 inklusive COSMO innerhalb weniger Tage die orbital-relaxierten Eigenschaften angeregter Zustände erhalten werden können. Die Entwicklungen in dieser Arbeit ermöglichen also die Untersuchung angeregter Zustände von komplexen Systemen mit biologischer Relevanz mit FDE-RICC2.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [2] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).
- [3] M. E. Casida, Recent advances in density functional methods **1**, 155–192 (1995).
- [4] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454–464 (1996).
- [5] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer und A. Dreuw, *Chem. Phys.* **329**, 39 – 49 (2006).
- [6] A. Dreuw und M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **105**, 4009–4037 (2005).
- [7] T. Yanai, D. P. Tew und N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51–57 (2004).
- [8] X. Zhou, D. Sundholm, T. A. Wesolowski und V. R. I. Kaila, *J. Amer. Chem. Soc.* **136**, 2723–2726 (2014).
- [9] J. Heuser und S. Höfener, *J. Comput. Chem.* **38**, 2316–2325 (2017).
- [10] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*. Wiley VCH (2000).
- [11] O. Christiansen, H. Koch und P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409–418 (1995).
- [12] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154–5161 (2000).
- [13] B. Helmich und C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **139**, 084114 (2013).
- [14] D. G. Liakos und F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4054–4063 (2015).
- [15] H. M. Senn und W. Thiel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **11**, 182 – 187 (2007).
- [16] J. Neugebauer, *Phys. Reports.* **489**, 1 – 87 (2010).
- [17] A. Warshel und M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **103**, 227 – 249 (1976).
- [18] S. Höfener, M. Trumm, C. Koke, J. Heuser, U. Ekström, A. Skerencak-Frech, B. Schimmelpfennig und P. J. Panak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7728 (2016).
- [19] T. A. Wesolowski und A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **97**, 8050–8053 (1993).
- [20] N. Govind, Y. A. Wang, A. J. R. da Silva und E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 129–134 (1998).

- [21] N. Govind, Y. A. Wang und E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **110**, 7677–7688 (1999).
- [22] C. R. Jacob, J. Neugebauer und L. Visscher, *J. Comp. Chem.* **29**, 1011–1018 (2008).
- [23] S. Höfener, *J. Comput. Chem.* **35**, 1716–1724 (2014).
- [24] P. Pulay, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **4**, 169–181 (2013).
- [25] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96**, 135–149 (1992).
- [26] S. Grimme und E. I. Izgorodina, *Chem. Phys.* **305**, 223 – 230 (2004).
- [27] S. Hirata und M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 291–299 (1999).
- [28] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **119**, 4607–4613 (2003).
- [29] H.-J. Werner, F. R. Manby und P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **118**, 8149–8160 (2003).
- [30] KOALA, an ab-initio electronic structure program, written by S. Höfener, with contributions from A.-S. Hehn, J. Heuser and N. Schieschke.
- [31] T. A. Wesolowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 11444–11445 (2004).
- [32] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., USA (2006).
- [33] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, first edition (1996).
- [34] S. Reine und T. Saue, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2015 Book I* (2015).
- [35] S. Reine und T. Saue, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2015 Book II* (2015).
- [36] S. Reine und T. Saue, *European Summerschool in Quantum Chemistry 2015 Book III* (2015).
- [37] M. Born und R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457–484 .
- [38] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).
- [39] G. G. Hall, *Proc. R. Soc. London A.* **205**, 541–552 (1951).
- [40] T. Saue und T. Helgaker, *J. Comput. Chem.* **23**, 814–823 (2002).
- [41] F. E. Harris, *Int. J. Quant. Chem.* **12**, 403–411 (1977).
- [42] C. Hättig und A. Köhn, *J. Chem. Phys.* **117**, 6939–6951 (2002).
- [43] S. Höfener, A. S. P. Gomes und L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **136**, 044104 (2012).
- [44] H. Koch und P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* **93**, 3333–3344 (1990).
- [45] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G. E. Scuseria und H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **92**, 4924–4940 (1990).

- [46] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen und T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 530 – 539 (1996).
- [47] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A. M. Sanchez de Merás und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **106**, 1808–1818 (1997).
- [48] A. Köhn und C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **119**, 5021–5036 (2003).
- [49] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 331–340 (1997).
- [50] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1159–1169 (2006).
- [51] B. Dunlap, *Comput. Theor. Chem.* **501-502**, 221 – 228 (2000).
- [52] B. Dunlap, *Comput. Theor. Chem.* **529**, 37 – 40 (2000).
- [53] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974–12980 (1996).
- [54] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [55] N. Mardirossian und M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **115**, 2315–2372 (2017).
- [56] S. Hamel, P. Duffy, M. E. Casida und D. R. Salahub, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 345 – 363 (2002).
- [57] J. P. Perdew und K. Schmidt, *AIP Conference Proceedings.* **577**, 1–20 (2001).
- [58] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [59] J. A. Pople, P. M. Gill und B. G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 557 – 560 (1992).
- [60] U. Ekström, L. Visscher, R. Bast, A. J. Thorvaldsen und K. Ruud, *J. Chem. Theor. Comp.* **6**, 1971–1980 (2010).
- [61] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
- [62] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524–4529 (1986).
- [63] H. Lee, C. Lee und R. G. Parr, *Phys. Rev. A.* **44**, 768–771 (1991).
- [64] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053–1062 (1988).
- [65] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais, *Phys. Rev. B.* **46**, 6671–6687 (1992).
- [66] M. J. G. Peach, T. Helgaker, P. Salek, T. W. Keal, O. B. Lutnaes, D. J. Tozer und N. C. Handy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 558–562 (2006).
- [67] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
- [68] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
- [69] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040–1046 (1996).

- [70] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994).
- [71] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen und W. Yang, *J. Chem. Phys.* **125**, 201102 (2006).
- [72] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai und K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425–8433 (2004).
- [73] J. D. Gledhill, M. J. G. Peach und D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4414–4420 (2013).
- [74] S. Fux, K. Kiewisch, C. R. Jacob, J. Neugebauer und M. Reiher, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 353 – 359 (2008).
- [75] S. M. Beyhan, A. W. Götz, C. R. Jacob und L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **132**, 044114 (2010).
- [76] A. W. Götz, S. M. Beyhan und L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 3161–3174 (2009).
- [77] L. H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542–548 (1927).
- [78] E. Fermi, *Rend. Acad. Maz. Lancei.* 6 .
- [79] C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.* **96**, 431–458 (1935).
- [80] A. Lembarki und H. Chermette, *Phys. Rev. A.* **50**, 5328–5331 (1994).
- [81] O. Christiansen, P. Jørgensen und C. Hättig, *Int. J. Quant. Chem.* **68**, 1–52 (1998).
- [82] P. Sałek, O. Vahtras, T. Helgaker und H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **117**, 9630–9645 (2002).
- [83] P. Sałek, T. Helgaker und T. Saue, *Chem. Phys.* **311**, 187–201 (2005).
- [84] A. J. Thorvaldsen, K. Ruud, K. Kristensen, P. Jørgensen und S. Coriani, *J. Chem. Phys.* **129**, 214108 (2008).
- [85] E. K. U. Gross und W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2850–2852 (1985).
- [86] F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117**, 7433–7447 (2002).
- [87] M. Head-Gordon, M. Oumi und D. Maurice, *Mol. Phys.* **96**, 593–602 (1999).
- [88] J. Schirmer, *Phys. Rev. A.* **26**, 2395–2416 (1982).
- [89] C. Hättig. In *Response Theory and Molecular Properties (A Tribute to Jan Lindenberg and Poul Jørgensen)*, volume 50 of *Advances in Quantum Chemistry*, 37 – 60. Academic Press, (2005).
- [90] J. Heuser und S. Höfener, *zur Veröffentlichung eingereicht* (2018).
- [91] N. O. C. Winter und C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **134**, 184101 (2011).
- [92] W. Thiel und G. Hummer, *Nature.* **504**, 96–97 (2013).

- [93] A. Warshel, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2**, 230 – 236 (1992).
- [94] S. H. Martin und T. Walter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1198–1229 (2013).
- [95] A. D. Boese und J. Sauer, *Cryst. Growth Des.* **17**, 1636–1646 (2017).
- [96] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber und K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100**, 19357–19363 (1996).
- [97] S. Humbel, S. Sieber und K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **105**, 1959–1967 (1996).
- [98] C. R. Jacob und J. Neugebauer, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4**, 325–362 (2014).
- [99] A. S. P. Gomes, C. R. Jacob und L. Visscher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5353–5362 (2008).
- [100] F. R. Manby, M. Stella, J. D. Goodpaster und T. F. Miller, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2564–2568 (2012).
- [101] J. P. Unsleber, J. Neugebauer und C. R. Jacob, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21001–21009 (2016).
- [102] P. K. Tamukong, Y. G. Khait und M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A.* **118**, 9182–9200 (2014).
- [103] D. V. Chulhai und L. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 3080–3088 (2015).
- [104] T. A. Wesolowski und J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 71 – 76 (1996).
- [105] J. Neugebauer, M. J. Louwerse, E. J. Baerends und T. A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 094115 (2005).
- [106] C. R. Jacob und L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **128**, 155102 (2008).
- [107] K. Kiewisch, C. R. Jacob und L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2425–2440 (2013).
- [108] J. Heuser und S. Höfener, *J. Comput. Chem.* **37**, 1092–1101 (2016).
- [109] J. Neugebauer, *J. Chem. Phys.* **126**, 134116 (2007).
- [110] M. Humbert-Droz, X. Zhou, S. V. Shedge und T. A. Wesolowski, *Theor. Chem. Acc.* **133**, 1405 (2013).
- [111] J. Neugebauer, *J. Chem. Phys.* **131**, 084104 (2009).
- [112] S. Höfener und L. Visscher, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 549–557 (2016).
- [113] S. Höfener und L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **137**, – (2012).
- [114] N. C. Handy und H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- [115] C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **118**, 7751–7761 (2003).
- [116] F. Haase und R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **14**, 907–912 .

- [117] T. A. Wesolowski, A. Goursot und J. Weber, *J. Chem. Phys.* **115**, 4791–4797 (2001).
- [118] M. Dułak, J. W. Kamiński und T. A. Wesolowski, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 735–745 (2007).
- [119] M. Iannuzzi, B. Kirchner und J. Hutter, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 16 – 20 (2006).
- [120] D. Schlüns, M. Franchini, A. W. Götz, J. Neugebauer, C. R. Jacob und L. Visscher, *J. Comp. Chem.* **38**, 238–249 (2016).
- [121] A. Kovyrshin und J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 20955–20975 (2016).
- [122] C. D. Sherrill, A. I. Krylov, E. F. C. Byrd und M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **109**, 4171–4181 (1998).
- [123] P. Jørgensen und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **89**, 1560–1570 (1988).
- [124] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 – 94 (1975).
- [125] S. Rettrup, *J. Comput. Phys.* **45**, 100 – 107 (1982).
- [126] J. Olsen, H. J. A. Jensen und P. Jørgensen, *J. Comput. Phys.* **74**, 265 – 282 (1988).
- [127] T. Helgaker, P. Jørgensen und N. C. Handy, *Theoret. Chim. Acta.* **76**, 227–245 (1989).
- [128] T. Helgaker und J. Almlöf, *Int. J. Quant. Chem.* **26**, 275–291 (1984).
- [129] K. Hald, A. Halkier, P. Jørgensen, S. Coriani, C. Hättig und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **118**, 2985–2998 (2003).
- [130] S. Höfener und W. Klopper, *Mol. Phys.* **108**, 1783–1796 (2010).
- [131] J. Heuser und S. Höfener, *J. Chem. Phys.* **148**, 141101 (2018).
- [132] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney und D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, third edition (1999).
- [133] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [134] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).
- [135] A. Klamt und G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 799–805 (1993).
- [136] N. Schieschke, R. Di Remigio, L. Frediani, J. Heuser und S. Höfener, *J. Comput. Chem.* **38**, 1693–1703 (2017).
- [137] A. Zangwill und P. Soven, *Phys. Rev. A.* **21**, 1561–1572 (1980).
- [138] C. A. Ullrich, *J. Chem. Phys.* **125**, 234108 (2006).
- [139] V. Bakken und T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **117**, 9160–9174 (2002).
- [140] C. G. Broyden, *IMA J. Appl. Math.* **6**, 76–90 (1970).

- [141] R. Fletcher, *Comp. J.* **13**, 317–322 (1970).
- [142] D. Goldfarb, *Math. Comp.* **24**, 23–26 (1970).
- [143] D. F. Shanno, *Math. Comp.* **24**, 647–656 (1970).
- [144] J. Simons, P. Jørgensen, H. Taylor und J. Ozment, *J. Phys. Chem.* **87**, 2745–2753 (1983).
- [145] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346–354 (1995).
- [146] TURBOMOLE V6.6 2014, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [147] P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny und P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1985–1993 (2006).
- [148] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571–2577 (1992).
- [149] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829–5835 (1994).
- [150] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).
- [151] A. D. Boese und J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16481–16493 (2013).
- [152] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. und R. Harrison, *J. Phys. Chem.* **96**, 6796–6806 (1992).
- [153] M. Dułak und T. Wesolowski, *J. Mol. Model.* **13**, 631–642 (2007).
- [154] R. Kevorkyants, M. Dulak und T. A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.* **124** (2006).
- [155] T. A. Wesolowski und F. Tran, *J. Chem. Phys.* **118**, 2072–2080 (2003).
- [156] T. A. Wesolowski, Y. Ellinger und J. Weber, *J. Chem. Phys.* **108**, 6078–6083 (1998).
- [157] T. A. Wesolowski, P.-Y. Morgantini und J. Weber, *J. Chem. Phys.* **116**, 6411–6421 (2002).
- [158] D. Schlüns, K. Klahr, C. Mück-Lichtenfeld, L. Visscher und J. Neugebauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14323–14341 (2015).
- [159] G. Saroja und A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 506 – 512 (1995).
- [160] Y. Chen und M. R. Topp, *Chem. Phys.* **283**, 249 – 268 (2002).
- [161] B. A. Pryor, P. M. Palmer, P. M. Andrews, M. B. Berger, T. Troxler und M. R. Topp, *Chem. Phys. Lett.* **271**, 19 – 26 (1997).
- [162] M. Sajadi, T. Oberhuber, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, B. Dick und N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem. A* **113**, 44–55 (2009).
- [163] R. Wang, C. Hao, P. Li, N.-N. Wei, J. Chen und J. Qiu, *J. Comput. Chem.* **31**, 2157–2163 (2010).

- [164] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzner, S. Siegert, M. van Beek und W. L. Meerts, *J. Mol. Struct.* **795**, 234 – 241 (2006).
- [165] O. V. Sizova, E. P. Sokolova, V. I. Baranovskii, D. A. Rozmanov und O. A. Tomashenko, *J. Struct. Chem.* **45**, 762–770 (2004).
- [166] D. Kánnár und P. G. Szalay, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3757–3765 (2014).
- [167] F. Grimaldi, A. Lecourt und C. Moser, *Int. J. Quant. Chem.* **1**, 153–161 (1967).
- [168] TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [169] U. C. Singh und P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **5**, 129–145 (1984).
- [170] B. G. Johnson und M. J. Fisch, *J. Chem. Phys.* **100**, 7429–7442 (1994).

A. Explizite Ausdrücke

A.1 Ableitungen der Dichtefunktionale

A.1.1 Ableitungen der Dichtefunktionale nach der Dichte

Ein Dichtefunktional vom Typ GGA kann nach Gl. (2.4.18) dargestellt werden als

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}^{\text{GGA}}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.1.1})$$

mit $\gamma_{\sigma\sigma'} = \nabla\rho_\sigma \nabla\rho_{\sigma'}$. Es werden nur geschlossenschalige Systeme betrachtet, weshalb die Elektrodichtendichte definiert werden kann als, siehe auch Gl. (2.1.35)

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\beta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{rs} D_{rs}(\kappa) \Omega_{rs}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.1.2})$$

Bei der Ableitung der Dichte nach den Kernkoordinaten muss die Überlappung der Basisfunktionen Ω abgeleitet werden, während die Dichtematrix unverändert bleibt,

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{rs} D_{rs}(\kappa) \nabla\Omega_{rs}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.1.3})$$

An dieser Stelle soll eine Notation für die Ableitungen eingeführt werden. Diese kann in dieser Form auch in der XCFun-Bibliothek⁶⁰ gefunden werden, mit deren Hilfe die Funktionalableitungen implementiert wurden. Eine beliebige partielle Ableitung von $E_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta})$ lautet

$$E_{mn,pqr} = \frac{\partial^m}{\partial\rho_\alpha^m} \frac{\partial^n}{\partial\rho_\beta^n} \frac{\partial^p}{\partial\gamma_{\alpha\alpha}^p} \frac{\partial^q}{\partial\gamma_{\alpha\beta}^q} \frac{\partial^r}{\partial\gamma_{\beta\beta}^r} E_{xc}. \quad (\text{A.1.4})$$

So ist $E_{20,010}$ beispielsweise die dritte Ableitung von E_{xc} nach

$$E_{20,010} = \frac{\partial^2}{\partial\rho_\alpha^2} \frac{\partial}{\partial\gamma_{\alpha\beta}} E_{xc}. \quad (\text{A.1.5})$$

So lautet das Austausch–Korrelations–Potential¹⁷⁰

$$v_{rs}^{\text{xc}} = (r|\hat{v}_\sigma^{\text{xc}}|s) = \int d\mathbf{r} \left(\Omega_{rs} E_{10,000} + (\nabla\rho)(\nabla\Omega_{rs}) \left(E_{00,100} + \frac{1}{2} E_{00,010} \right) \right). \quad (\text{A.1.6})$$

Der DFT-Kern beinhaltet die zweite Funktionalableitung, siehe Gl. (3.3.14). Dieser XC-Kern wird hier in vier Beiträge aufgeteilt,⁴

$$\begin{aligned} w_{kc,jb}^{\text{xc}} &= \frac{\partial^2 E^{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho^2} = (kc|w_{\text{xc}}|jb) \\ &= (kc|w_{\text{xc}}^{A1}|jb) + (kc|w_{\text{xc}}^{A2}|jb) + (kc|w_{\text{xc}}^B|jb) + (kc|w_{\text{xc}}^C|jb) . \end{aligned} \quad (\text{A.1.7})$$

Die einzelnen Beiträge lauten nun für den Singulett-Fall:

$$(kc|w_{\text{xc}}^{A1}|jb)^{(S)} = \int d\mathbf{r} \Omega_{kc} \Omega_{jb} (E_{20,000} + E_{11,000}) , \quad (\text{A.1.8})$$

$$(kc|w_{\text{xc}}^{A2}|jb)^{(S)} = \int d\mathbf{r} \nabla \Omega_{kc} \cdot \nabla \Omega_{jb} \cdot (2E_{00,100} + E_{00,010}) , \quad (\text{A.1.9})$$

$$\begin{aligned} (kc|w_{\text{xc}}^B|jb)^{(S)} &= \int d\mathbf{r} (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{kc}) (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{jb}) (E_{00,200} + 1/2 E_{00,020} + 2E_{00,110} \\ &\quad + E_{00,101}) , \end{aligned} \quad (\text{A.1.10})$$

$$\begin{aligned} (kc|w_{\text{xc}}^C|jb)^{(S)} &= \int d\mathbf{r} (\Omega_{kc} \cdot (\nabla \rho) (\nabla \Omega_{jb}) + (\nabla \rho) (\nabla \Omega_{kc}) \Omega_{jb}) (E_{10,100} + E_{10,001} \\ &\quad + E_{10,010}) . \end{aligned} \quad (\text{A.1.11})$$

Für den Triplett-Fall erhält man:

$$(kc|w_{\text{xc}}^{A1}|jb)^{(T)} = \int d\mathbf{r} \Omega_{kc} \Omega_{jb} (E_{20,000} - E_{11,000}) , \quad (\text{A.1.12})$$

$$(kc|w_{\text{xc}}^{A2}|jb)^{(T)} = \int d\mathbf{r} \nabla \Omega_{kc} \cdot \nabla \Omega_{jb} \cdot (2E_{00,100} - E_{00,010}) , \quad (\text{A.1.13})$$

$$(kc|w_{\text{xc}}^B|jb)^{(T)} = \int d\mathbf{r} (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{kc}) (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{jb}) (E_{00,200} - E_{00,101}) , \quad (\text{A.1.14})$$

$$(kc|w_{\text{xc}}^C|jb)^{(T)} = \int d\mathbf{r} (\Omega_{kc} \cdot (\nabla \rho) (\nabla \Omega_{jb}) + (\nabla \rho) (\nabla \Omega_{kc}) \Omega_{jb}) (E_{10,100} - E_{10,010}) \quad (\text{A.1.15})$$

Der Übersicht wegen werden die einzelnen Beiträge als Produkt aus X und Y geschrieben. Hierbei enthält X die Beiträge der Orbitale und Dichtematrix und Y die partiellen Ableitungen, siehe auch Tabellen (A.1) und (A.2):

$$(kc|w_{\text{xc}}^\xi|jb)^{(S)} = \int d\mathbf{r} (X^\xi \cdot Y^{\xi,(S)}) . \quad (\text{A.1.16})$$

Die Abhängigkeit von X zu ξ und von Y zu ξ und (S) wird im Folgenden nicht weiter explizit angegeben, um eine kompakte und übersichtliche Schreibweise zu ermöglichen.

Die dritte Ableitung der Austausch-Korrelationsenergie, wie sie beispielsweise für die rechte Seite der Z -Vektor-Gleichung (Gl. (5.3.14)) benötigt wird, ist die Ableitung von Gl. (A.1.7) nach der Dichte,

$$g_{kc,jb,pq}^{\text{xc}} = \frac{\partial^3 E^{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho^3} = \frac{d(kc|w_{\text{xc}}|jb)}{dD_{pq}} . \quad (\text{A.1.17})$$

Allgemein für eine Funktion f ist die Ableitung nach der Dichte gegeben als:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dD_{pq}} &= \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial D_{pq}} + \frac{\partial f}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial D_{pq}} \\ &+ \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial D_{pq}} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\beta\beta}} \frac{\partial \gamma_{\beta\beta}}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial D_{pq}} \\ &+ \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial D_{pq}} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial D_{pq}}. \end{aligned} \quad (\text{A.1.18})$$

In geschlossenschaligen Molekülen gelten die folgenden partiellen Ableitungen:

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial D_{pq}} = \Omega_{pq}, \quad (\text{A.1.19})$$

$$\frac{\partial \nabla \rho}{\partial D_{pq}} = \nabla \Omega_{pq}, \quad (\text{A.1.20})$$

$$\frac{\partial \gamma_{\sigma\sigma}}{\partial \rho_\sigma} \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial D_{pq}} = \left[\frac{\partial}{\partial \rho_\sigma} (\nabla \rho_\sigma) (\nabla \rho_\sigma) \right] \Omega_{pq} = 2(\nabla \rho_\sigma) \cdot \nabla \Omega_{pq}, \quad (\text{A.1.21})$$

$$\frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial D_{pq}} = \left[\frac{\partial}{\partial \rho_\alpha} (\nabla \rho_\alpha) (\nabla \rho_\beta) \right] \Omega_{pq} = (\nabla \rho_\beta) \cdot \nabla \Omega_{pq}. \quad (\text{A.1.22})$$

Der Beitrag der dritten Funktionalableitung zur rechten Seite der Z-Vektor-Gleichung lautet nun

$$\begin{aligned} \text{RHS } \eta_{pq} &\leftarrow \sum_{kc,jb} R_k^c \frac{d}{dD_{pq}} [(kc|w_{xc}^{A1}|jb) + (kc|w_{xc}^{A2}|jb) + (kc|w_{xc}^B|jb) \\ &+ (kc|w_{xc}^C|jb)] R_j^b. \end{aligned} \quad (\text{A.1.23})$$

Für jeden Term muss nun sowohl der X - als auch der Y -Beitrag, siehe Gl. (A.1.18), abgeleitet werden. Im Folgenden wird die Notation aus Gl. (A.1.25) verwendet,

$$\begin{aligned} \frac{d(kc|w_{xc}^\xi|jb)^{(M)}}{dD_{pq}} &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial X}{\partial D_{pq}} \cdot Y + (X \cdot Y_{\rho_\alpha} + X \cdot Y_{\rho_\beta}) \Omega_{pq} + X \cdot Y_{\gamma_{\alpha\alpha}} 2(\nabla \rho_\alpha) \cdot (\nabla \Omega_{pq}) \right. \\ &\left. + X \cdot Y_{\gamma_{\alpha\beta}} (\nabla \rho_\alpha + \nabla \rho_\beta) \cdot (\nabla \Omega_{pq}) + X \cdot Y_{\gamma_{\beta\beta}} (\nabla \rho_\beta) \cdot (\nabla \Omega_{pq}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.1.24})$$

$$\begin{aligned} &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial X}{\partial D_{pq}} \cdot Y + X \cdot (Y_{\rho_\alpha} + Y_{\rho_\beta}) \Omega_{pq} \right. \\ &\left. + 2(\nabla \rho) \cdot (\nabla \Omega_{pq}) \cdot X \cdot (Y_{\gamma_{\alpha\alpha}} + Y_{\gamma_{\alpha\beta}} + Y_{\gamma_{\beta\beta}}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.1.25})$$

Beispielsweise ist die Ableitung $(Y_{\rho_\alpha} + Y_{\rho_\beta})$ für den Singulett-A1-Term:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (E_{20,000} + E_{11,000})}{\partial \rho_\alpha} + \frac{\partial (E_{20,000} + E_{11,000})}{\partial \rho_\beta} &= E_{30,000} + E_{21,000} + E_{21,000} + E_{12,000} \\ &\stackrel{\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\beta(\mathbf{r})}{=} E_{30,000} + 3E_{21,000}. \end{aligned} \quad (\text{A.1.26})$$

Die Definition von X und Y sowie deren Ableitungen können in Tabellen (A.1) und (A.2) gefunden werden.

A.1.2 Ableitungen der Dichtefunktionale nach den Kernkoordinaten

Für die Kerngradienten wird die Ableitung des Kerns nach den Kernkoordinaten \vec{X} benötigt, zum Beispiel:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}}{d\vec{X}} \leftarrow \sum_{kc,jb} R_k^c \left[\frac{d}{d\vec{X}} \{ (kc|w_{xc}^{A1}|jb) + (kc|w_{xc}^{A2}|jb) + (kc|w_{xc}^B|jb) \right. \\ \left. + (kc|w_{xc}^C|jb) \} \right] R_j^b. \end{aligned} \quad (\text{A.1.27})$$

Die Ableitung des Potentials ist in Gl. (A.1.28) mit der Dichtematrix D_{rs} formuliert,

$$\frac{d}{d\vec{X}}(p|v_\sigma^{xc}|q) = 2(p^{[\vec{X}]}|v^{xc}|q) + \sum_{rs} D_{rs}(pq|w^{xc}|[rs]^{[\vec{X}]}) . \quad (\text{A.1.28})$$

Die Ableitung des Kerns erfolgt ähnlich wie die Ableitung nach der Dichte in Gl. (A.1.18), wobei hier die Ableitung $\frac{\partial f}{\partial \vec{X}}$ nicht verschwindet,

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\vec{X}} = & \frac{\partial f}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial f}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial \vec{X}} \\ & + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\alpha}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\beta\beta}} \frac{\partial \gamma_{\beta\beta}}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial \vec{X}} \\ & + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\beta} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial \vec{X}}, \end{aligned} \quad (\text{A.1.29})$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \rho_\sigma}{\partial \vec{X}} = \nabla \rho_\sigma = \sum_{pq} D_{pq}(\nabla \Omega_{pq}) = \sum_{pq} D_{pq} \left(\frac{\partial \phi_p}{\partial \vec{X}} \phi_q + \phi_p \frac{\partial \phi_q}{\partial \vec{X}} \right), \quad (\text{A.1.30})$$

$$\begin{aligned} [\nabla(\nabla \Omega_{pq})] &= \frac{\left(\frac{\partial \phi_p}{\partial \vec{X}_j} \phi_q + \phi_p \frac{\partial \phi_q}{\partial \vec{X}_j} \right)}{\partial \vec{X}_i} \\ &= \left(\frac{\partial^2 \phi_p}{\partial \vec{X}_j \partial \vec{X}_i} \phi_q + \frac{\partial \phi_p}{\partial \vec{X}_j} \frac{\partial \phi_q}{\partial \vec{X}_i} + \frac{\partial \phi_p}{\partial \vec{X}_i} \frac{\partial \phi_q}{\partial \vec{X}_j} + \phi_p \frac{\partial^2 \phi_q}{\partial \vec{X}_j \partial \vec{X}_i} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.1.31})$$

$$\frac{\partial \gamma_{\sigma\sigma}}{\partial \rho_\sigma} \frac{\partial \rho_\sigma}{\partial \vec{X}} = 2 \sum_{pq} D_{pq}(\nabla \rho_\sigma) [\nabla(\nabla \Omega_{pq})], \quad (\text{A.1.32})$$

$$\frac{\partial \gamma_{\alpha\beta}}{\partial \rho_\alpha} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \vec{X}} = \sum_{pq} D_{pq}(\nabla \rho_\beta) [\nabla(\nabla \Omega_{pq})]. \quad (\text{A.1.33})$$

In Gl. (A.1.29) befindet sich die Ableitung der Basisfunktionen $\frac{\partial f}{\partial \vec{X}}$:

$$\frac{d}{d\vec{X}}(kc|w^{xc}|jb) \leftarrow 2 \left(kc|w^{xc}|[jb]^{[\vec{X}]} \right). \quad (\text{A.1.34})$$

Diese lauten

$$\frac{\partial(kc|w_{xc}^{A1}|jb)^{(S)}}{\partial\vec{X}} = 2 \int d\mathbf{r} \Omega_{kc}(\nabla\Omega_{jb}) (Y^{A1,(S)}) \quad (\text{A.1.35})$$

$$\frac{\partial(kc|w_{xc}^{A2}|jb)^{(S)}}{\partial\vec{X}} = 2 \int d\mathbf{r} \nabla\Omega_{kc} \cdot [\nabla(\nabla\Omega_{jb})] \cdot (Y^{A2,(S)}) \quad (\text{A.1.36})$$

$$\frac{\partial(kc|w_{xc}^B|jb)^{(S)}}{\partial\vec{X}} = 2 \int d\mathbf{r} (\nabla\rho \cdot \nabla\Omega_{kc})(\nabla\rho \cdot [\nabla(\nabla\Omega_{jb})]) (Y^{B,(S)}) \quad (\text{A.1.37})$$

$$\frac{\partial(kc|w_{xc}^C|jb)^{(S)}}{\partial\vec{X}} = 2 \int d\mathbf{r} (\Omega_{kc} \cdot (\nabla\rho) [\nabla(\nabla\Omega_{jb})] + (\nabla\rho)(\nabla\Omega_{kc})(\nabla\Omega_{jb})) (Y^{C,(S)}) \quad (\text{A.1.38})$$

Die gesamte dritte Ableitung des Austausch-Korrelation-Kerns ist nun:

$$\begin{aligned} \frac{d(kc|w_{xc}^\xi|jb)^{(M)}}{d\vec{X}} &= 2 \left(kc|w^{xc}|[jb]^{[\vec{X}]} \right) \\ &+ \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial X}{\partial D_{pq}} \frac{\partial D_{pq}}{\partial\vec{X}} \cdot Y + X \cdot (Y_{\rho\alpha} + Y_{\rho\beta})(\nabla\Omega_{pq}) \right. \\ &\left. + 2(\nabla\rho) \cdot [\nabla(\nabla\Omega_{pq})] \cdot X \cdot (Y_{\gamma\alpha\alpha} + Y_{\gamma\alpha\beta} + Y_{\gamma\beta\beta}) \right] . \end{aligned} \quad (\text{A.1.39})$$

Tabelle A.1: Dritte Ableitungen der Terme in Gl. (A.1.17) nach der Notation in Gl. (A.1.16) und (A.1.25) für geschlossenschalige Systeme: X-Terme. Diese sind identisch für Singulett- und Triplett-Anregungen.

ξ	X	$\frac{\partial X}{\partial D_{pq}}$	$\frac{\partial X}{\partial D_{pq}} \frac{\partial D_{pq}}{\partial \vec{X}}$
A1	$\Omega_{kcc} \Omega_{jb}$	0	0
A2	$\nabla \Omega_{kcc} \cdot \nabla \Omega_{jb}$	0	0
B	$(\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{kcc})(\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{jb})$	$[\nabla \Omega_{kcc} \cdot (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{jb}) + \nabla \Omega_{jb} \cdot (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{kcc})]$	$[\nabla \Omega_{kcc} \cdot (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{jb}) + \nabla \Omega_{jb} \cdot (\nabla \rho \cdot \nabla \Omega_{kcc})]$
C	$(\Omega_{kcc}(\nabla \rho)(\nabla \Omega_{jb}) + (\nabla \rho)(\nabla \Omega_{kcc})\Omega_{jb})$	$[\Omega_{kcc}(\nabla \Omega_{jb}) + \Omega_{jb}(\nabla \Omega_{kcc})]$ $\cdot 2\nabla \Omega_{pq}$	$[\Omega_{kcc}(\nabla \Omega_{jb}) + \Omega_{jb}(\nabla \Omega_{kcc})]$ $\cdot 2[\nabla(\nabla \Omega_{pq})]$

Tabelle A.2: Dritte Ableitungen der Terme in Gl. (A.1.17) nach der Notation in Gl. (A.1.16) und (A.1.25) für geschlossenschalige Systeme: Y -Terme.

ξ	M^a	Y	$Y_{\rho\alpha} + Y_{\rho\beta}$	$Y_{\gamma\alpha\alpha} + Y_{\gamma\alpha\beta} + Y_{\gamma\beta\beta}$
A1	S	$E_{20,000} + E_{11,000}$	$E_{30,000} + 3E_{21,000}$	$E_{20,100} + 2E_{11,100} + E_{20,010} + E_{11,010} + E_{20,001}$
A2	S	$2E_{00,100} + E_{00,010}$	$2E_{10,100} + 2E_{10,010} + 2E_{01,100}$	$2E_{00,200} + 4E_{00,110} + 2E_{00,101} + E_{00,020}$
B	S	$E_{00,200} + 1/2E_{00,020} + 2E_{00,110} + E_{00,101}$	$E_{10,200} + E_{10,020} + 4E_{10,110} + 3E_{01,200}$	$E_{00,300} + 3E_{00,120} + 6E_{00,210} + 3E_{00,201} + 1/2E_{00,030}$
C	S	$E_{10,100} + E_{10,001} + E_{10,010}$	$E_{20,100} + E_{20,001} + E_{20,010} + 2E_{11,100} + E_{11,010}$	$E_{10,200} + 3E_{10,002} + 4E_{10,110} + E_{10,020}$
ξ	M^a	Y	$Y_{\rho\alpha} + Y_{\rho\beta}$	$Y_{\gamma\alpha\alpha} + Y_{\gamma\alpha\beta} + Y_{\gamma\beta\beta}$
A1	T	$E_{20,000} - E_{11,000}$	$E_{30,000} - E_{21,000}$	$E_{20,100} - 2E_{11,100} + E_{20,010} - E_{11,010}E_{20,001}$
A2	T	$2E_{00,100} - E_{00,010}$	$2E_{10,100} - 2E_{10,010} + 2E_{01,100}$	$2E_{00,200} + E_{00,101} - E_{00,020}$
B	T	$E_{00,200} - E_{00,101}$	$E_{10,200} - E_{10,101}$	$E_{00,300} - E_{00,201}$
C	T	$E_{10,100} - E_{10,010}$	$E_{20,100} - E_{20,001}$	$E_{10,200} - E_{10,002}$

^a: Multiplizität M : S für Singulett, T für Triplett

A.2 Explizite Ausdrücke für Ein-Elektronen-Dichtematrizen

Tabelle A.3: Korrelationsteil der unrelaxierten Dichtematrix für CC2 und MP2 in der Molekülorbitalbasis, siehe beispielsweise Tabelle III in der Supporting Information von Referenz 48. Ausdrücke in der \mathbf{t}_1 -transformierten Λ -Basis können beispielsweise in Referenz 42 gefunden werden.

Block	$\mathbf{D}^{\text{F,MP2}}$	$\mathbf{D}^{\text{F,CC2}}$
D_{ij}	$-\sum_{abk} (\bar{t}^{(0)})_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab}$	$-\sum_a (\bar{t}^{(0)})_j^a t_i^a - \sum_{abk} (\bar{t}^{(0)})_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab}$
D_{ia}	0	$2t_i^a + \sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) (\bar{t}^{(0)})_j^b - \sum_{ck} (\bar{t}^{(0)})_k^c t_k^a t_i^c$
D_{ai}	0	$(\bar{t}^{(0)})_i^a$
D_{ab}	$\sum_{ijc} (\bar{t}^{(0)})_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc}$	$\sum_i (\bar{t}^{(0)})_i^a t_i^b + \sum_{ijc} (\bar{t}^{(0)})_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc}$

Tabelle A.4: Korrelationsteil der unrelaxierten ξ -Dichtematrix für CC2 und CIS(D_∞) (identische Gleichungen wie ADC(2)) in der Molekülorbitalbasis, siehe beispielsweise Tabelle III in der Supporting Information von Referenz 48. Ausdrücke in der \mathbf{t}_1 -transformierten Λ -Basis können beispielsweise in Referenz 42 gefunden werden. Hierbei ist $\bar{\mathbf{t}} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)} + \bar{\mathbf{N}}$

Block	$\mathbf{D}^{\text{F},\xi,\text{CIS}(D_\infty)}$	$\mathbf{D}^{\text{F},\xi,\text{CC2}}$
D_{ij}	$-\sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab}$	$-\sum_a \bar{t}_j^a t_i^a - \sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab} t_{ik}^{ab}$
D_{ia}	0	$2t_i^a + \sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \bar{t}_j^b - \sum_{ck} \bar{t}_k^c t_k^a t_i^c$
D_{ai}	0	\bar{t}_i^a
D_{ab}	$\sum_{ijc} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc}$	$\sum_i \bar{t}_i^a t_i^b + \sum_{ijc} \bar{t}_{ij}^{ac} t_{ij}^{bc}$

Tabelle A.5: Korrelationsteil der unrelaxierten A -Dichtematrix für CC2 und CIS(D_∞) (identische Gleichungen wie ADC(2)) in der Molekülorbitalbasis, siehe beispielsweise Tabelle III in der Supporting Information von Referenz 48. Ausdrücke in der \mathbf{t}_1 -transformierten Λ -Basis können beispielsweise in Referenz 42 gefunden werden.

Block	$\mathbf{D}^{\text{F,A,CIS}(D_\infty)}$	$\mathbf{D}^{\text{F,A,CC2}}$
D_{ij}	$-\sum_a \bar{E}_j^a E_i^a - \sum_{abk} \bar{E}_{jk}^{ab} E_{ik}^{ab}$	$-\sum_a \bar{E}_j^a E_i^a - \sum_{abk} \bar{E}_{jk}^{ab} E_{ik}^{ab}$
D_{ia}	$\sum_{jb} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) \bar{E}_j^b$	$\sum_{jb} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) \bar{E}_j^b - \sum_{ck} \bar{E}_k^c (E_k^a t_i^c + t_k^a E_i^c)$
D_{ai}	0	0
D_{ab}	$\sum_i \bar{E}_i^a E_i^b + \sum_{ijc} \bar{E}_{ij}^{ac} E_{ij}^{bc}$	$\sum_i \bar{E}_i^a E_i^b + \sum_{ijc} \bar{E}_{ij}^{ac} E_{ij}^{bc}$

Die separierbare Zwei-Teilchen-Dichtematrix \mathbf{d}^{sep} lautet:^{48,115}

$$d_{\mu\nu\kappa\lambda}^{\text{sep}} = S_{\nu\lambda}^{\mu\kappa} \left(1 - \frac{1}{2} \mathcal{P}_{\nu\lambda}\right) \left(D_{\mu\nu}^{\text{eff}} - \frac{1}{2} D_{\mu\nu}^{\text{SCF}}\right) D_{\kappa\lambda}^{\text{SCF}}, \quad (\text{A.2.1})$$

$$S_{\nu\lambda}^{\mu\kappa} f_{\nu\lambda}^{\mu\kappa} = f_{\nu\lambda}^{\mu\kappa} + f_{\lambda\nu}^{\kappa\mu}, \quad (\text{A.2.2})$$

$$\mathcal{P}_{\nu\lambda} f_{\nu\lambda} = f_{\lambda\nu}. \quad (\text{A.2.3})$$

A.3 Intermediate zur Konstruktion der RI-Zwei-Elektronen-Dichte

In diesem Abschnitt werden die Intermediate zur Konstruktion der RI-Zwei-Elektronen-Dichte nach Köhn *et al.* aus Referenz 48 vorgestellt in der Form, in der sie in das KOALA-Programm implementiert wurden. Man erhält die entsprechenden Gleichungen für den Grundzustand, wenn man $\bar{\mathbf{t}} = \bar{\mathbf{t}}^{(0)}$ wählt und keine A -Intermediate (also nur ξ -Intermediate) berechnet. In den entsprechenden Tabellen ist jeweils angegeben, welche Größen für die Berechnung von ξ -Intermediaten keine Rolle spielen. Zunächst wird RICC2 vorgestellt, anschließend sind die entsprechenden Intermediate für CIS(D_∞) und CIS dokumentiert.

A.3.1 Intermediate für RICC2

Tabelle A.6: Definition der Transformations-Matrizen λ nach Referenz 48. Für ξ -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}$ Für A -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{E}}$. $\bar{\lambda}$ wird nicht für die Konstruktion von ξ -Intermediaten verwendet. \mathbf{C} bezeichnet die Molekülorbital-Koeffizienten.

λ^p	$=$	$\mathbf{1} - \mathbf{t}_1^T$
λ^h	$=$	$\mathbf{1} + \mathbf{t}_1$
$\check{\lambda}^p$	$=$	$\lambda^p \cdot \mathbf{L}_1$
$\check{\lambda}^h$	$=$	$\lambda^h \cdot \mathbf{L}_1^T$
$\bar{\lambda}^p$	$=$	\mathbf{E}_1^T
$\bar{\lambda}^h$	$=$	\mathbf{E}_1
$\mathbf{C} \cdot \lambda$	$=$	Λ

Tabelle A.7: Definition der RI-Drei-Index-Integrale B nach Referenz 48. Die Größen $\check{\check{B}}$ und $\check{\check{B}}$ sind transponiert gegenüber der Definition von Köhn *et al.*, um eine effiziente Implementierung zu ermöglichen. $\bar{\bar{B}}$ und $\check{\check{B}}$ werden nicht für ξ -Intermediate benötigt.

B_{pq}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} C_{\alpha p} C_{\beta q} (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
\hat{B}_{pq}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} \Lambda_{\alpha p}^p \Lambda_{\beta q}^h (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
\bar{B}_{ai}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} (\bar{\Lambda}_{\alpha a}^p \Lambda_{\beta i}^h + \Lambda_{\alpha a}^p \bar{\Lambda}_{\beta i}^h) (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
\check{B}_{ai}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} (\check{\Lambda}_{\alpha i}^p \Lambda_{\beta a}^h + \Lambda_{\alpha i}^p \check{\Lambda}_{\beta a}^h) (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\check{\check{B}}_{ai}^Q$	$=$	$-\sum_k \left(\sum_c \bar{E}_{ci} E_{ck} \right) B_{ak}^Q - \sum_c \left(\sum_k \bar{E}_{ak} E_{ck} \right) B_{ci}^Q$

Tabelle A.8: Definition der Intermediate Y nach Referenz 48. Für ξ -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}$ und $\mathbf{R} = \mathbf{t}$. Für A -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{E}}$ und $\mathbf{R} = \mathbf{E}$. \tilde{Y} , \check{Y} und $Y(E)$ werden nicht für die Berechnung von ξ -Intermediaten benötigt.

$Y_{ai}^Q(t)$	$= \sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) B_{bj}^Q$
$Y_{ai}^Q(E)$	$= \sum_{jb} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) B_{bj}^Q$
$\tilde{Y}_{ai}^Q(R)$	$= \sum_{jb} (2R_{ij}^{ab} - R_{ij}^{ba}) \check{B}_{bj}^Q$
$\tilde{Y}_{ai}^Q(t)$	$= \sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \check{B}_{bj}^Q$
$\check{Y}_{ai}^Q(L)$	$= \sum_{jb} L_{ij}^{ab} \hat{B}_{bj}^Q$
$\check{Y}_{ai}^Q(\bar{E})$	$= \sum_{jb} \bar{E}_{ij}^{ab} \bar{B}_{bj}^Q$

Tabelle A.9: Definition der Intermediate C , M und I nach Referenz 48. Für ξ -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}$. Für A -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{E}}$. Die Größen, in denen Anregungsvektoren verwendet werden, tragen nicht zu den ξ -Intermediaten bei.

C_{ai}^ξ	$= \sum_{bj} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \bar{t}_{bj}$
C_{ai}^A	$= \sum_{bj} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \bar{E}_{bj}$
\bar{C}_{ai}^A	$= \sum_{bj} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) \bar{E}_{bj}$
\hat{I}_{ik}^Q	$= \sum_k t_{ck} B_{ic}^Q$
\bar{I}_{ik}^Q	$= \sum_k E_{ck} B_{ic}^Q$
\hat{i}^Q	$= \sum_i \hat{I}_{ii}^Q$
\bar{i}^Q	$= \sum_i \bar{I}_{ii}^Q$
\check{i}^Q	$= \sum_{ck} L_{ck} \hat{B}_{ck}^Q$
$\check{\bar{i}}^Q$	$= \sum_{ck} L_{ck} \bar{B}_{ck}^Q$
M_{ik}^Q	$= \sum_c C_{ck} B_{ci}^Q$
$M'_{ik}{}^Q$	$= M_{ik}^Q + \sum_c t_{ck} \left(\sum_b \bar{E}_{bi} \hat{B}_{bc}^Q \right)$
m^Q	$= \sum_i M_{ii}^Q$
\bar{M}_{ik}^Q	$= \sum_c \bar{C}_{ck} B_{ci}^Q$
$\bar{M}'_{ik}{}^Q$	$= \bar{M}_{ik}^Q - \sum_c E_{ck} \left(\sum_l \bar{E}_{cl} \hat{B}_{il}^Q \right)$
\bar{m}^Q	$= \sum_i \bar{M}_{ii}^Q$

Tabelle A.10: Definition von ξ - und A -Intermediaten nach Referenz 48. Hierbei gibt es kleine Unterschiede zu den Intermediaten, wie sie von Köhn *et al.* konstruiert wurden. Die Terme des $\xi\Delta^0$ -Intermediats werden bei den hier definierten Größen direkt zu $\xi\Delta$ addiert. Außerdem wird eine andere Definition von \tilde{Y} verwendet. Die Größen Y und \tilde{Y} sind nach Köhn *et al.* in \tilde{Y} enthalten und müssen subtrahiert werden. Dies ist hier nicht der Fall. Außerdem wird eine andere Definition für $A\Delta$ verwendet.

$\xi\tilde{Y}_{pi}^Q$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(t) + \sum_c \hat{B}_{ac}^Q t_{ci} \right) \check{\lambda}_{pa}^h + \sum_a \xi \Delta_{ai}^Q \lambda_{pa}^h$
$\xi\tilde{Y}_{pi}^{*Q}$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(t) - \sum_k \hat{B}_{ki}^Q t_{ak} \right) \lambda_{pa}^h + 2\lambda_{pi}^h \hat{i}^Q$
$\xi\Delta_{ai}^Q$	$= 2Y_{ai}^Q(t) + \tilde{Y}_{ai}^Q(t) + 4t_{ai} \hat{i}^Q + 2t_{ai} \left(m^Q + \check{i}^Q \right) + 2C_{ai}^{\xi} \hat{i}^Q$ $- 2 \sum_k t_{ak} \tilde{I}_{ki}^Q - \sum_k C_{ak}^{\xi} \tilde{I}_{ki}^Q - \sum_k t_{ak} M_{ki}^Q$
$Y_{ai}^{\prime Q}$	$= - \sum_k \left(\sum_c \bar{E}_{ck} E_{ci} \right) Y_{ak}^Q(t) - \sum_k E_{ak} \left(\sum_c \bar{E}_{ck} Y_{ci}^Q(t) \right)$
$A\tilde{Y}_{pi}^Q$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(E) + \sum_c \hat{B}_{ac}^Q E_{ci} \right) \check{\lambda}_{pa}^h + \sum_a \Delta_{ai}^Q \lambda_{pa}^h - \sum_j \left\{ 2 \left(\sum_c \bar{E}_{cj} E_{ci} \right) \hat{i}^Q - \sum_k \hat{I}_{ki}^Q \left(\sum_c \bar{E}_{cj} E_{ck} \right) \right\} \lambda_{pj}^h$
$A\tilde{Y}_{pi}^{*Q}$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(E) - \sum_k \hat{B}_{ki}^Q E_{ak} - \sum_k \bar{I}_{ki}^Q t_{ak} \right) \lambda_{pa}^h + 2\bar{\lambda}_{pi}^h \hat{i}^Q + 2\lambda_{pi}^h \bar{i}^Q$
$A\Delta_{ai}^Q$	$= \tilde{Y}_{ai}^Q(t) + Y_{ai}^{\prime Q} + \tilde{Y}_{ai}^{\prime Q}(E) + 2t_{ai} \left(\bar{m}^Q + \check{i}^Q \right) + 2E_{ai} \left(m^Q + \check{i}^Q \right) + 2\bar{C}_{ai}^A \hat{i}^Q + 2C_{ai}^A \bar{i}^Q$ $- \sum_k \bar{C}_{ak}^A \hat{I}_{ki}^Q - \sum_k C_{ak}^A \bar{I}_{ki}^Q - \sum_k E_{ak} M_{ki}^{\prime Q} - \sum_k t_{ak} \bar{M}_{ki}^{\prime Q}$

Tabelle A.11: Definition von Γ -Intermediaten nach Referenz 48. X steht für ξ oder A .

$X\Gamma_{\beta j}^{(a),Q}$	$= \sum_p C_{\beta p} \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \tilde{Y}_{pj}^P$
$X\Gamma_{\beta j}^{(b),Q}$	$= \sum_p \Lambda_{\beta p}^p \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \check{Y}_{pj}^P(L)$
$A\bar{\Gamma}_{\beta j}^{(b),Q}$	$= \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \left(\sum_a \Lambda_{\beta a} \check{Y}_{aj}^P(\bar{E}) + \sum_a \bar{\Lambda}_{\beta a}^p \check{Y}_{aj}^P(\bar{E}) \right)$
$X\Gamma_{\beta j}^{(c),Q}$	$= \sum_p C_{\beta p} \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \check{Y}_{pj}^P$

Tabelle A.12: Definition von Ω - und H -Intermediaten nach Referenz 48. X steht für ξ oder A .

$X\Omega_{pq}^{(a)}$	$= \sum_\alpha C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} X\Gamma_{j\beta}^{(a),Q}(\alpha\beta Q)$
$\xi\Omega_{pq}^{(b)}$	$= \sum_\alpha C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} \xi\Gamma_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q)$
$A\Omega_{pq}^{(b)}$	$= \sum_\alpha C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} A\bar{\Gamma}_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q) + \sum_\alpha C_{\alpha p} \sum_j \bar{\lambda}_{qj}^p \sum_{Q\beta} A\Gamma_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q)$
$X\Omega_{pq}^{(c)}$	$= \sum_\alpha C_{\alpha p} \sum_j \check{\lambda}_{qj}^p \sum_{Q\beta} X\Gamma_{j\beta}^{(c),Q}(\alpha\beta Q)$
$XH_{pq}^{(a)}$	$= \sum_{Qi} X\tilde{Y}_{pi}^Q B_{iq}^Q$
$\xi H_{pq}^{(b)}$	$= \sum_a \lambda_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(t) \sum_r \lambda_{ri}^h B_{qr}^Q$
$AH_{pq}^{(b)}$	$= \sum_a \lambda_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) \sum_r \bar{\lambda}_{ri}^h B_{qr}^Q + \sum_a \lambda_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) \sum_r \lambda_{ri}^h B_{qr}^Q$ $+ \sum_a \bar{\lambda}_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) \sum_r \lambda_{ri}^h B_{qr}^Q$
$XH_{pq}^{(c)}$	$= \sum_{Qj} X\check{Y}_{pj}^Q \sum_r \check{\lambda}_{rj}^p B_{rq}^Q$

A.3.2 Intermediate für RICIS(D_∞)

Man erhält allgemein die RICIS(D_∞)-Intermediate aus den RICC2-Intermediaten, indem man \mathbf{t}_1 und $\bar{\mathbf{t}}_1$ auf null setzt. Die entsprechenden Ausdrücke für RIADC(2) sind identisch, wenn man berücksichtigt, dass die Anregungsvektoren $\bar{\mathbf{E}}$ und \mathbf{E} gleich sind. Die MP2-Intermediate erhält man, indem man alle *A*-Intermediate streicht und $\bar{\mathbf{t}}_2 = \bar{\mathbf{t}}_2^{(0)}$ setzt.

Tabelle A.13: Definition der Transformations-Matrizen λ für RICIS(D_∞). Für ξ -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}$. Für *A*-Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{E}}$.

$\lambda^p = \lambda^h$	$=$	$\mathbf{1}$
$\check{\lambda}^p$	$=$	\mathbf{L}_1
$\check{\lambda}^h$	$=$	\mathbf{L}_1^T
$\bar{\lambda}^p$	$=$	$-\mathbf{E}_1^T$
$\bar{\lambda}^h$	$=$	\mathbf{E}_1

Tabelle A.14: Definition der RI-Drei-Index-Integrale *B* für RICIS(D_∞).

B_{pq}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} C_{\alpha p} C_{\beta q} (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
\bar{B}_{ai}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} (\bar{\Lambda}_{\alpha a}^p C_{\beta i} + C_{\alpha a}^p \bar{\Lambda}_{\beta i}^h) (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
\check{B}_{ai}^Q	$=$	$\sum_{\alpha\beta P} (\check{\Lambda}_{\alpha i}^p C_{\beta a}^h + C_{\alpha i}^p \check{\Lambda}_{\beta a}^h) (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\check{\check{B}}_{ai}^Q$	$=$	$-\sum_k \left(\sum_c \bar{E}_{ci} E_{ck} \right) B_{ak}^Q - \sum_c \left(\sum_k \bar{E}_{ak} E_{ck} \right) B_{ci}^Q$

Tabelle A.15: Definition der \check{Y} -Intermediate für RICIS(D_∞).

$Y_{ai}^Q(t)$	$=$	$\sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) B_{bj}^Q$
$Y_{ai}^Q(E)$	$=$	$\sum_{jb} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) B_{bj}^Q$
$\tilde{Y}_{ai}^Q(R)$	$=$	$\sum_{jb} (2R_{ij}^{ab} - R_{ij}^{ba}) \check{B}_{bj}^Q$
$\tilde{\tilde{Y}}_{ai}^Q(t)$	$=$	$\sum_{jb} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \check{\check{B}}_{bj}^Q$
$\check{Y}_{ai}^Q(L)$	$=$	$\sum_{jb} L_{ij}^{ab} B_{bj}^Q$
$\check{\check{Y}}_{ai}^Q(\bar{E})$	$=$	$\sum_{jb} \bar{E}_{ij}^{ab} \bar{B}_{bj}^Q$

Tabelle A.16: Definition der Intermediate C , M und I für RICIS(D_∞). Für ξ -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{t}}$. Für A -Intermediate ist $\mathbf{L} = \bar{\mathbf{E}}$. Die Größen, in denen Anregungsvektoren verwendet werden, tragen nicht zu den ξ -Intermediaten bei.

C_{ai}^A	$= \sum_{bj} (2t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba}) \bar{E}_{bj}$
\bar{C}_{ai}^A	$= \sum_{bj} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) \bar{E}_{bj}$
\bar{I}_{ik}^Q	$= \sum_k E_{ck} B_{ic}^Q$
\bar{i}^Q	$= \sum_i \bar{I}_{ii}^Q$
\check{i}^Q	$= \sum_{ck} \bar{E}_{ck} B_{ck}^Q$
$\check{\check{i}}^Q$	$= \sum_{ck} \bar{E}_{ck} B_{ck}^Q$
\bar{C}_{ai}^A	$= \sum_{bj} (2E_{ij}^{ab} - E_{ij}^{ba}) \bar{E}_{bj}$
M_{ik}^Q	$= \sum_c C_{ck}^A B_{ci}^Q$
m^Q	$= \sum_i M_{ii}^Q$

Tabelle A.17: Definition von ξ - und A -Intermediaten für RICIS(D_∞).

$\xi \tilde{Y}_{pi}^Q$	$= \sum_a \xi \Delta_{ai}^Q \lambda_{pa}^h$
$\xi \Delta_{ai}^Q$	$= 2Y_{ai}^Q(t)$
$Y_{ai}'^Q$	$= - \sum_k \left(\sum_c \bar{E}_{ck} E_{ci} \right) Y_{ak}^Q(t) - \sum_k E_{ak} \left(\sum_c \bar{E}_{ck} Y_{ci}^Q(t) \right)$
$A \tilde{Y}_{pi}^Q$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(E) + \sum_c B_{ac}^Q E_{ci} \right) \check{\lambda}_{pa}^h + \sum_a A \Delta_{ai}^Q \lambda_{pa}^h$
$A \tilde{Y}_{pi}^{*Q}$	$= \sum_a \left(Y_{ai}^Q(E) - \sum_k B_{ki}^Q E_{ak} \right) \lambda_{pa} + 2\lambda_{pi}^h \bar{i}^Q$
$A \Delta_{ai}^Q$	$= \tilde{Y}_{ai}^Q(t) + Y_{ai}'^Q + \tilde{Y}_{ai}^Q(E) + 2E_{ai} \left(m^Q + \check{i}^Q \right) - \sum_k C_{ak}^A \bar{I}_{ki}^Q - \sum_k E_{ak} M_{ki}^Q$

Tabelle A.18: Definition von Γ -Intermediaten für RICIS(D_∞). $\xi \Gamma^{(c)}$ existiert nicht für RICIS(D_∞). X steht für ξ oder A .

$X \Gamma_{\beta j}^{(a),Q}$	$= \sum_p C_{\beta p} \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \tilde{Y}_{pj}^P$
$X \Gamma_{\beta j}^{(b),Q}$	$= \sum_p C_{\beta p}^p \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \check{Y}_{pj}^P(L)$
$A \bar{\Gamma}_{\beta j}^{(b),Q}$	$= \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}} \left(\sum_a C_{\beta a} \check{Y}_{aj}^P(\bar{E}) + \sum_a \bar{\Lambda}_{\beta a}^p \check{Y}_{aj}^P(\bar{E}) \right)$
$A \Gamma_{\beta j}^{(c),Q}$	$= \sum_p C_{\beta p}^A \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}A} \tilde{Y}_{pj}^P$

Tabelle A.19: Definition von Ω - und H -Intermediaten für RICIS(D_∞). X steht für ξ oder A . ${}^\xi H^{(c)}$ existiert nicht für RICIS(D_∞).

${}^X \Omega_{pq}^{(a)}$	$= \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} {}^X \Gamma_{j\beta}^{(a),Q}(\alpha\beta Q)$
${}^\xi \Omega_{pq}^{(b)}$	$= \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} {}^\xi \Gamma_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q)$
${}^A \Omega_{pq}^{(b)}$	$= \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} {}^A \bar{\Gamma}_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q) + \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \bar{\lambda}_{qj}^p \sum_{Q\beta} {}^A \Gamma_{j\beta}^{(b),Q}(\alpha\beta Q)$
${}^X \Omega_{pq}^{(c)}$	$= \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \check{\lambda}_{qj}^p \sum_{Q\beta} {}^X \Gamma_{j\beta}^{(c),Q}(\alpha\beta Q)$
${}^X H_{pq}^{(a)}$	$= \sum_{Qi} {}^X \check{Y}_{pi}^Q B_{iq}^Q$
${}^\xi H_{pq}^{(b)}$	$= \sum_a \lambda_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{t}) B_{qi}^Q$
${}^A H_{pq}^{(b)}$	$= \sum_a \lambda_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) \sum_r \bar{\lambda}_{ri}^h B_{qr}^Q + \sum_a 1_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) B_{qi}^Q$ $+ \sum_a \bar{\lambda}_{pa}^p \sum_{Qi} \check{Y}_{ai}^Q(\bar{E}) B_{qi}^Q$
${}^A H_{pq}^{(c)}$	$= \sum_{Qj} {}^A \check{Y}_{pj}^* \sum_r \check{\lambda}_{rj}^p B_{rq}^Q$

A.3.3 Intermediate für CIS

Im folgenden Abschnitt wird das Vorgehen für RICIS vorgestellt. Hierbei existieren keinerlei ξ -Intermediate oder Amplituden beziehungsweise Lagrange-Multiplikatoren. Auch existieren keine Anregungsvektoren für Zweifachanregungen. Weiterhin ist $\mathbf{E}_1 = \bar{\mathbf{E}}_1$. Da die Gleichungen auch für TDA verwendet werden können, ist ein Faktor für den exakten Austausch c_x enthalten. Dieser ist null für Funktionale vom Typ LDA, GGA und CAM und eins für CIS. Der Faktor für CAM-Funktionale ist dabei null, weil die Austausch-Integrale an anderer Stelle berechnet werden.

Tabelle A.20: Definition der Transformations-Matrizen λ und der RI-Drei-Index-Integrale B sowie der Intermediate I für CIS. \mathbf{C} bezeichnet die Molekülorbital-Koeffizienten.

$\lambda^p = \lambda^h = \mathbf{1}$	
$\check{\lambda}^p = \mathbf{L}_1$	$B_{pq}^Q = \sum_{\alpha\beta P} C_{\alpha p} C_{\beta q} (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\check{\lambda}^h = \mathbf{L}_1^T$	$\bar{B}_{ai}^Q = \sum_{\alpha\beta P} (\bar{\Lambda}_{\alpha a}^p C_{\beta i} + C_{\alpha a} \bar{\Lambda}_{\beta i}^h) (\alpha\beta P) V_{PQ}^{-\frac{1}{2}}$
$\bar{\lambda}^p = \mathbf{E}_1^T$	$\bar{I}_{ik}^Q = \sum_k E_{ck} B_{ic}^Q$
$\bar{\lambda}^h = \mathbf{E}_1$	$\bar{i}^Q = \sum_i \bar{I}_{ii}^Q$

Tabelle A.21: Definition von diversen A -Intermediaten und der Ω - und H -Intermediate für CIS. $n = 1$ für Singulett-Anregungen und $n = 0$ für Triplett-Anregungen.

$A\tilde{Y}_{pi}^Q = c_x \sum_a \sum_c B_{ac}^Q E_{ci} \check{\lambda}_{pa}^h + \sum_a A\Delta_{ai}^Q \lambda_{pa}^h$	$A\Gamma_{\beta j}^{(a),Q} = \sum_p C_{\beta p} \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \tilde{Y}_{pj}^P$
$A\check{Y}_{pi}^Q = -c_x \sum_a - \sum_k B_{ki}^Q E_{ak} \lambda_{pa}^h + 2n \lambda_{pi}^h \bar{i}^Q$	$A\Gamma_{\beta j}^{(c),Q} = \sum_p C_{\beta p} \sum_P V_{PQ}^{-\frac{1}{2}X} \check{Y}_{pj}^P$
$A\Delta_{ai}^Q = 2n E_{ai} \bar{i}^Q$	
$A\Omega_{pq}^{(a)} = \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \lambda_{qj}^p \sum_{Q\beta} A\Gamma_{j\beta}^{(a),Q} (\alpha\beta Q)$	$A\Omega_{pq}^{(c)} = \sum_{\alpha} C_{\alpha p} \sum_j \check{\lambda}_{qj}^p \sum_{Q\beta} A\Gamma_{j\beta}^{(c),Q} (\alpha\beta Q)$
$AH_{pq}^{(a)} = \sum_{Qi} A\tilde{Y}_{pi}^Q B_{iq}^Q$	$AH_{pq}^{(c)} = \sum_{Qj} A\check{Y}_{pj}^Q \sum_r \check{\lambda}_{rj}^p B_{rq}^Q$

B. Test der TDA-Gradienten

B.1 Test der Gradienten für FDE-TDA

Die korrekte Implementierung der TDA-Gradienten wird hier anhand eines Testsystems aus Fluorwasserstoff und einem Berylliumatom gezeigt. Das einzelne Atom ist hierbei das Umgebungssystem. Alle Rechnungen wurden mit dem KOALA-Programm durchgeführt. Die Basis für alle Atome ist def2-SVP. Die numerischen Gradienten wurden durch Auslenkung des jeweiligen Atoms um $+0.0005$ und $-0.0005 a_0$ erhalten. Getestet werden die Funktionale B3LYP und CAMB3LYP für den S_1 und T_1 -Zustand. Durch B3LYP sind sowohl Hybrid- als auch GGA-Funktionale repräsentiert. Der hier vorliegende Abschnitt kann auch in der Supporting Information von Referenz 9 gefunden werden.

Die kartesischen Koordinaten des aktiven Subsystems lauten (in a_0):

```
F    1.0    0.0    0.0
H   -1.0    0.0    0.0
```

Die kartesischen Koordinaten des Beryllium-Atoms sind (in a_0):

```
Be   0.0    3.0    0.0
```

In Tabelle B.1 können die Gradienten des isolierten Fluorwasserstoffs gefunden werden, in Tabelle B.2 die Gradienten in Anwesenheit des Beryllium-Atoms für DFT-in-Hartree-Fock FDE. Da die beiden ersten angeregten Zustände im isolierten Molekül entartet sind, wird der Gradient für S_1 und S_3 beziehungsweise T_1 und T_3 angegeben. Die Ableitung des Gitters nach den Raumkoordinaten ist nicht berücksichtigt. Durch die Veränderung des Gitters bei Auslenkung entsteht somit ein kleiner Unterschied zwischen numerischen und analytischen Gradienten. Dies ist für den mit FDE untersuchten Fall etwas deutlicher ausgeprägt. Der Ausmaß dieses Fehlers kann durch größere Gitter reduziert werden.

Tabelle B.1: In übersetzter Form übernommen aus der Supporting Information von Referenz 9. Analytische und numerische Gradienten des Fluor-Atoms für isoliertes Fluorwasserstoff in mE_h/a_0 . Die Gradienten des Wasserstoffatoms sind aufgrund von Antisymmetrie bis auf das Vorzeichen identisch. X und Y beziehen sich auf die Raumrichtung. In Z-Richtung ist der Gradient stets null.

Methode	Zustand	F(X) ^a	F(X) ^b	F(Y) ^a	F(Y) ^b
B3LYP	S ₁	-136.501	-136.499	0.000	0.000
B3LYP	S ₃	-39.015	-39.014	0.000	0.000
CAMB3LYP	S ₁	-129.731	-129.737	0.000	0.000
CAMB3LYP	S ₃	-40.656	-40.656	0.000	0.000
B3LYP	T ₁	-151.714	-151.716	0.000	0.000
B3LYP	T ₃	-265.611	-265.612	0.000	0.000
CAMB3LYP	T ₁	-144.827	-144.829	0.000	0.000
CAMB3LYP	T ₃	-264.721	-264.724	0.000	0.000

^a Analytischer Gradient.

^b Numerischer Gradient.

Tabelle B.2: In übersetzter Form übernommen aus der Supporting Information von Referenz 9. Analytische und numerische Gradienten des Fluor-Atoms und Wasserstoff-Atoms für das gesamte System in mE_h/a_0 .

Methode	Zustand	F(X) ^a	F(X) ^b	F(Y) ^a	F(Y) ^b
B3LYP-in-HF	S ₁	-151.689	-151.671	77.827	77.821
B3LYP-in-HF	S ₃	-49.493	-49.477	64.900	64.899
CAMB3LYP-in-HF	S ₁	-145.155	-145.138	77.576	77.567
CAMB3LYP-in-HF	S ₃	-51.104	-51.084	64.866	64.860
B3LYP-in-HF	T ₁	-167.645	-167.628	78.103	78.096
B3LYP-in-HF	T ₃	-276.259	-276.240	67.878	67.871
CAMB3LYP-in-HF	T ₁	-160.984	-160.964	77.884	77.875
CAMB3LYP-in-HF	T ₃	-275.276	-275.255	68.272	68.270
		H(X) ^a	H(X) ^b	H(Y) ^a	H(Y) ^b
B3LYP-in-HF	S ₁	127.776	127.780	6.092	6.089
B3LYP-in-HF	S ₃	34.989	34.992	21.389	21.387
CAMB3LYP-in-HF	S ₁	121.352	121.350	6.172	6.170
CAMB3LYP-in-HF	S ₃	36.627	36.629	21.438	21.435
B3LYP-in-HF	T ₁	143.243	143.243	4.904	4.900
B3LYP-in-HF	T ₃	259.110	259.113	16.442	16.445
CAMB3LYP-in-HF	T ₁	136.673	136.674	4.956	4.955
CAMB3LYP-in-HF	T ₃	257.953	257.957	16.312	16.314

^a Analytischer Gradient.

^b Numerischer Gradient.

C. Der KOALA-Input

In diesem Abschnitt wird anhand von Beispielen die Input-Struktur des KOALA-Programms vorgestellt. Der Fokus liegt auf der Berechnung von Eigenschaften, deren Schlüsselwörter im Rahmen dieser Arbeit grundsätzlich überarbeitet wurden. Es wird demonstriert, wie das KOALA-Programm selbst für unterschiedliche Methoden mit den gleichen Schlüsselwörtern auskommt, um eine leichte Bedienung zu ermöglichen.

Der KOALA-Input besteht aus einer Molekül- und einer Befehls-Datei. Die Moleküldatei enthält die kartesischen Koordinaten der Atome des Moleküls und die verwendete Basis. Hier ist eine Beispiel-Datei für Fluorwasserstoff gegeben:

```
Atome... 2
Ladung... 0
Element  Kernladung  x-coord y-coord z-coord  FRZ  Orbbasis          CABS  COBAS   cbas          jkbas          ECP
H          1          0.0   0.0   0.0    0  H.def2-SVP_basis  #    #    H.def2-SVP_cbas  H.universal_jkbas  #
F          9          0.0   0.0   2.5    0  F.def2-SVP_basis  #    #    F.def2-SVP_cbas  F.universal_jkbas  #
```

Die erste Zeile spezifiziert die Anzahl der Atome, die darunter die Ladung des Systems. Für jedes Atom sind 12 Spalten mit Parametern zu definieren. Die ersten beiden definieren das Atom durch Angabe des Elementsymbols und der Kernladung. Darauf folgen die kartesischen Koordinaten in a_0 . Die Spalte FRZ ermöglicht das Einfrieren dieser Koordinaten. Hierbei erhält die x-Koordinate den Wert 1, die y-Koordinate den Wert 2 und die z-Koordinate den Wert 4. Durch Addition kann nun die Zahl für das Einfrieren der gewünschten Koordinaten ermittelt werden. Sollen x und z-Koordinate eingefroren werden, so muss hier $1+4 = 5$ angegeben werden. Daraufhin wird die Basis definiert, hier def2-SVP für beide Atome. Eine CABS oder COBAS wird nicht verwendet, weshalb hier beispielsweise eine Raute als Platzhalter steht. Die cbas definiert die density fitting-Basis, jkbas die RI-SCF-Basis. ECPs wurden in dieser Arbeit ebenfalls nicht verwendet.

C.1 Die Berechnung von Eigenschaften mit dem KOALA-Programm für DFT

An dieser Stelle erfolgt nun die Vorstellung der Befehls-Datei.

C.1.1 Beispiel 1: DFT Grundzustands-Gradient

```
[Allgemein_]
#title_____ DFT-GRAD

[Lauf_____]
#DFT_____ pbe0
#GRID_____ ja 2
#doDFT-D3_____ ja
#doRIJKSCF_____ ja
#doGrad_____ ja

[Konvergenz]
#scf_max_iter___ 100
#scf_conv_____ 9
#scf_denconv___ 9

#ende#
```

Die Befehlsdatei ist in die Blöcke [Allgemein_], [Lauf_____], [Konvergenz] und [Embedding_] eingeteilt, wobei [Embedding_] hier nicht verwendet wird. In [Allgemein_] kann beispielsweise ein Titel für die Rechnung gewählt werden.

Im Abschnitt [Lauf_____] wird bestimmt was für eine Rechnung ausgeführt wird. Hier ist das Funktional PBE0 mit dem Gitter 2 ausgewählt und die D3-Korrektur aktiviert. Im Abschnitt [Konvergenz] wird die maximale Anzahl der SCF-Iterationen sowie die Konvergenzkriterien für die SCF-Energie und -Dichte festgelegt. Die Zahl 9 bedeutet hierbei, dass die Energie als konvergiert betrachtet wird, wenn diese sich zwischen zwei Iterationen um weniger als $10^{-9} E_h$ ändert. Der Gradient kann durch das Einfügen der Zeile #doGrad_____ ja angefordert werden. Zusätzlich wurde mit #doRIJKSCF_____ ja die RI-Näherung für Coulomb- und Austauschintegrale aktiviert.

C.1.2 Beispiel 2: TDA-Gradient für T_3

```
[Allgemein_]
#title_____ TDA-GRAD

[Lauf_____]
#DFT_____ B3LYP
#GRID_____ ja 2
#doRIJKSCF_____ ja
#doExc_____ ja TDA 5
.Triplet_Exc____ ja
#doGrad_____ ja
#State0Interest_ 3
.DipStates_____ 1 3 4

[Konvergenz]
#scf_max_iter___ 100
#scf_conv_____ 9
#scf_denconv____ 9
#Gen_max_iter___ 100
#ExcConv_____ 6
#PropConv_____ 6

#ende#
```

Angeregte Zustände können über den Befehl `#doExc_____ ja <Methode> <Anzahl>` angefordert werden. Triplett-Anregungen werden mit der Zeile `.Triplet_Exc____ ja` eingeschaltet. Die Berechnung der (relaxierten) Dipolmomente für den angeregten Zustand erfolgt mit der Zeile `#doExcProp_____ ja`. Mit `.DipStates_____1 3 4` wird angegeben von welchen Zuständen das Dipolmoment berechnet wird, wobei auch die Option `all}` existiert.

Mit `#Gen_max_iter___ 100` wird die maximale Anzahl aller nicht-SCF-Iterationen, also beispielsweise Iterationen des Davidson-Solvers zur Berechnung der Anregungsenergien, auf 100 festgelegt. `#ExcConv_____ 6` definiert das Konvergenzkriterium für Anregungsenergien als $10^{-6} E_h$, `#PropConv_____ 6` erfüllt den gleichen Zweck für die Bestimmung der Orbitalrotationsparameter, die ebenfalls mit einem Davidson-Solver berechnet werden. Der Gradient kann erneut durch `#doGrad_____ ja` angefordert werden, wobei dieser für den *state of interest* 3 berechnet wird.

C.2 Die Berechnung von Eigenschaften mit dem KOALA-Programm für CC

C.2.1 Beispiel 3: Relaxiertes Dipolmoment für RICC2

```
[Allgemein_]
#title_____ RICC2-DIP

[Lauf_____]
#FreezeOCC_____ 1
#doCC_____ ja CC2
.CC_MOs_____ gen mos_LOCPAO
#doLOCORB_____ ja CANON
#doDF_____ ja
#doProp_____ ja
#doRIJKSCF_____ ja

[Konvergenz]
#scf_max_iter___ 100
#scf_conv_____ 9
#scf_denconv___ 9
#Gen_max_iter___ 100
#PropConv_____ 9
#CCconv_____ 9

#ende#
```

Für eine CC- oder MP2-Rechnung kann das Dipolmoment für den Grundzustand mit `#doProp_____ ja` angefordert werden. Hierbei sollte density fitting mit `#doDF_____ ja` aktiviert werden. Die Methode wird über `#doCC_____ ja <Methode>` festgelegt. Auch ist die Frozen-Core-Näherung für Korrelationsmethoden empfohlen, wobei mit `#FreezeOCC_____ 1` das energetisch niedrigste Molekülorbital eingefroren wird. Mit `#CCconv_____ 9` ist die Konvergenz der CC-Iterationen festgelegt. Soll nur das unrelaxierte Dipolmoment ausgegeben werden, so kann dies über den Befehl `#doProp_unrel___ ja` geschehen.

C.2.2 Beispiel 4: Relaxiertes Dipolmoment und Gradient für ADC(2)

```
[Allgemein_]
#title_____ ADC(2)-GRAD

[Lauf_____]
#FreezeOCC_____ 1
#doExc_____ ja ADC(2) 5
#doExcProp_____ ja
.DipStates_____ all
#doDF_____ ja
#doRIJKSCF_____ ja
#doCC_____ ja MP2
.CC_MOs_____ gen mos_LOCPAO
#doLOCORB_____ ja CANON
#doGrad_____ ja

[Konvergenz]
#scf_max_iter___ 100
#scf_conv_____ 9
#scf_denconv___ 9
#Gen_max_iter___ 100
#PropConv_____ 9
#CCconv_____ 9

#ende#
```

Mit `#doExc_____ ja ADC(2) 5` lassen sich die ersten fünf Anregungsenergien mit ADC(2) anfordern. Mit `#doExcProp_____ ja` wird die Berechnung des Dipolmoments angefordert, wobei dies streng genommen nicht notwendig ist, da diese Option bei Anforderung des Gradienten automatisch aktiviert wird. `#doExcProp_unrel ja` würde die unrelaxierten Dipolmomente für angeregte Zustände aktivieren, insofern keine relaxierten Eigenschaften oder Gradienten angefragt werden. Der Gradient für angeregte Zustände kann wieder durch `#doGrad_____ ja` angefordert werden. Wenn kein Zielzustand angegeben wird, wird der Gradient für den ersten angeregten Zustand ermittelt.