

Theoretische Chemie 2001

Mit Funktionalen, die nicht mehr nur von der Elektronendichte, sondern auch von den Orbitalen abhängen, scheinen einige Probleme, die Dichtefunktionalmethoden seit langem beeinträchtigen, gelöst zu werden. Neue quantenchemische Ansätze und Techniken ermöglichen die detaillierte und routinemäßige Untersuchung von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen. In der Clusterchemie erweisen sich theoretische Zugänge unterschiedlicher Komplexität als wertvolle Partner des Experiments.

Dichtefunktionalmethoden

◆ Die Genauigkeit von Methoden, die auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) basieren, hängt von der Qualität der zur Verfügung stehenden Dichtefunktionale zur Behandlung von Austauschkorrelationsenergie und -potential ab. Der Siegeszug der DFT-Methoden in der Chemie im letzten Jahrzehnt war durch die Konstruktion neuer, genauerer Dichtefunktionale im Rahmen der „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) ausgelöst worden. Die Möglichkeiten des GGA-Ansatzes scheinen mittlerweile weitgehend ausgeschöpft zu sein. In jüngster Zeit wird daher an einer neuen Generation von Austauschkorrelationsfunktionalen gearbeitet, die von den Molekülorbitalen und nur noch indirekt von der Elektronendichte abhängen. Mit Hilfe solcher orbitalabhängiger Dichtefunktionale scheint die Lösung von einigen grundlegenden Problemen der DFT wie der Quantenchemie in Sicht zu sein. Der folgende Bericht konzentriert sich auf neue methodische Entwicklungen, die unübersehbare Fülle der Anwendungen der DFT wird nicht betrachtet.

Generationen von Dichtefunktionalen

◆ Der erste methodische Ansatz, der aus heutiger Sicht zu einer ersten Generation von DFT-Verfahren führte, ist die Thomas-Fermi-Dirac-Methode, die schon in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts, in den Frühzeiten der Quantenmechanik, vorgeschlagen wurde. Dabei werden alle Beiträge zur elektronischen Energie eines Moleküls, d.h. neben Coulomb-, Austausch- und Korrelationsenergie auch die gesamte kinetische Energie, als Funktional der Elektronendichte dargestellt. Die Behandlung des von $3N$ (N = Zahl der Elektronen) Variablen abhängenden elektronischen Vielteilchenproblems wird

dann auf das potentiell sehr viel einfachere Lösen einer Euler-Gleichung für die Elektronendichte in lediglich drei Dimensionen reduziert. Trotz zahlreicher Versuche ist es allerdings bis heute nicht gelungen, Dichtefunktionale für die kinetische Energie zu entwickeln, die genau genug wären, um Thomas-Fermi-Dirac-Methoden in der Chemie einzusetzen. Jüngste Tests verschiedener Funktionale für die kinetische Energie an kleinen Molekülen bestätigten die ernüchternden Erfahrungen.¹⁾

Die heute in großem Umfang eingesetzten Kohn-Sham (KS)-Methoden gehören einer zweiten Generation von DFT-Verfahren an, bei denen das wirkliche Elektronensystem auf ein Modellsystem abgebildet wird, das

durch Orbitale, die KS-Orbitale, beschrieben wird. Die kinetische Energie, zumindest ihr größter Teil, wird dann über die KS-Orbitale exakt berechnet und lediglich die sehr viel kleineren Austauschkorrelationsbeiträge zur Energie werden durch Dichtefunktionale approximiert. Die heute gängigen KS-Methoden, die die eingangs erwähnten GGA-Funktionale verwenden, haben trotz ihrer unbestreitbaren Erfolge in weiten Bereichen der Chemie auch große Schwächen. So werden Übergangszustände oder Dissoziationsvorgänge oft unzureichend oder gar qualitativ falsch beschrieben. Des weiteren liefern GGA-Methoden unrealistische Orbitalenergiespektren, da sie KS-Potentiale mit falschem asymptotischen Verhalten verwenden. Auch Hybridverfahren, wie die populäre B3LYP-Methode, die Elemente von Hartree-Fock- und DFT-Verfahren kombinieren, leiden unter diesen Schwächen.

Eine dritte Generation von DFT-Methoden approximiert nun auch die Austauschkorrelationsenergie oder einzelne ihrer Teilbeiträge durch Ausdrücke, die von den KS-Orbitalen abhängen, d.h. durch orbitalabhängige Funktionale.²⁾ Da die KS-Orbitale Funktionale der Elektronendichte sind, hängen auch die orbitalabhängigen Funktionale implizit von der Elektronendichte ab, und der Bereich der DFT wird nicht verlassen. Orbitalabhängige Funktionale können nicht nur die in der Elektronendichte, sondern auch die in den Orbitalen enthaltene physikalische Information nutzen und eröffnen daher neue Wege in der DFT.

Orbitalabhängige Funktionale

◆ Austauschenergie und -potential können mit Hilfe orbitalabhängiger Funktionale ohne Approximation exakt behandelt werden.³⁾ Die Austauschenergie kann dabei in gleicher Weise wie in Hartree-Fock-Methoden berechnet werden. Die Konstruktion des lokalen multiplikativen KS-Austauschpotentials dagegen unterscheidet sich wesentlich von der des nicht-lokalen Hartree-Fock-Austauschpotentials. Sie kann mit Hilfe des

„Optimized Effective Potential“ (OEP)-Verfahrens vorgenommen werden.²⁾ Das OEP-Verfahren wurde interessanterweise vor bald fünfzig Jahren als Näherung an die Hartree-Fock-Methode eingeführt. Später wurde dann erkannt, daß es im KS-Formalismus die Konstruktion der zu orbitalabhängigen Energiefunktionalen gehörenden lokalen Potentiale erlaubt. Das OEP-Verfahren konnte zwar auf kleinere Moleküle angewandt werden,³⁾ wies dabei aber Schwächen im Hinblick auf seine numerische Stabilität auf. Ein numerisch stabiles, allgemein einsetzbares Verfahren zur nahezu exakten Berechnung des KS-Austauschpotentials konnte durch Lokalisierung des Hartree-Fock-Austauschpotentials gewonnen werden und wurde daher als „Localized Hartree-Fock“ (LHF)-Methode bezeichnet.⁴⁾ Unabhängig davon wurde die LHF-Methode auch auf anderem Wege, durch das Einführen einer Näherung in das OEP-Verfahren erhalten.⁵⁾

Im Gegensatz zu konventionellen GGA-Verfahren wird in der LHF-Methode die im klassischen Coulomb-Potential der Elektronen enthaltene unphysikalische Wechselwirkung der Elektronen mit sich selbst korrekt kompensiert. Dadurch wird ein KS-Potential mit der korrekten Asymptotik erhalten, das zu realistischen Orbitalen und Orbitalenergien führt. Diese sind zum einen von Interesse, da sie die Eingangsdaten für zeitabhängige DFT-Methoden zur Berechnung von Anregungsenergien darstellen, zum anderen, da Chemiker bei der Interpretation der Elektronenstruktur von Molekülen üblicherweise in Orbitalen und ihren Eigenwerten denken. In der Tat wird gerade den KS-Orbitalen, die oftmals nur als Hilfsgrößen zur Konstruktion der Elektronendichte angesehen wurden, in jüngster Zeit zunehmend Bedeutung beigemessen.⁶⁾ Eines von vielen Beispielen dafür sind Studien zu den Anregungsspektren von Porphyrinen und Phtalocyaninen mit zeitabhängiger DFT.⁷⁾

KS-Methoden, die wie die LHF-Methode das Austauschpotential korrekt beschreiben, liefern auch im Vergleich zu Hartree-Fock-Methoden,

die ja zu keinen oder nur sehr wenigen gebundenen unbesetzten Orbitalen führen, Orbitale und Orbitalenergien, die der chemischen Intuition deutlich besser entsprechen. So werden mit LHF-Methoden beispielsweise Rydberg-Serien korrekt erhalten. LHF-Orbitale sind daher auch außerhalb der DFT, beispielsweise als Basis von Konfigurationswechselwirkungsmethoden, von Interesse.

Während KS-Austauschenergie und -potential mit orbitalabhängigen Funktionalen praktisch exakt beschrieben werden können, steckt die Entwicklung orbitalabhängiger Funktionale für die Korrelation noch in den Kinderschuhen. Erste Ansätze auf störungstheoretischer Basis⁸⁾ oder auf Basis der „Random Phase Approximation“⁹⁾ lieferten Funktionale für die Korrelationsenergie, die konventionellen GGA-Funktionalen bei der Berechnung thermochemischer Daten bestenfalls leicht überlegen sind, deren Auswertung aber unverhältnismäßig größeren Rechenaufwand erfordert. Beide Korrelationsenergiefunktionale wie auch ein kürzlich vorgeschlagenes Meta-GGA-Funktional¹⁰⁾ für die gesamte Austauschkorrelationsenergie sind zudem nicht von einem Funktional für das zugehörige Potential begleitet und erlauben daher keine selbstkonsistenten KS-Rechnungen. Untersuchungen von orbitalabhängigen Korrelationspotentialen, die mittels Störungstheorie gewonnen wurden, zeigten, daß diese asymptotisch, d.h. in großer Entfernung vom Molekül, divergieren.¹¹⁾ Eine Arbeit zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls, als einfaches Modell für Dissoziation im allgemeinen, zeigte dagegen das große Potential orbitalabhängiger Austauschkorrelationsfunktionale.¹²⁾ Während traditionelle KS-Verfahren wie auch die Hartree-Fock-Methode die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Bindungslänge qualitativ falsch beschreiben, wenn die Symmetrie des Moleküls korrekt behandelt wird, können mit orbitalabhängigen Austauschkorrelationsfunktionalen sowohl Energie wie Symmetrie adäquat beschrieben werden. Insgesamt ist davon auszugehen, daß in der Zu-

kunft orbitalabhängige Funktionale die DFT prägen werden.

Konventionelle Dichtefunktionale

◆ Trotz des Trends zu orbitalabhängigen Funktionalen wurden auch konventionelle GGA-Funktionale weiterentwickelt. Eine dazu verfolgte Strategie geht von Ansätzen aus, die eine große Zahl an Parametern enthalten, typischerweise um die 15, die dann mit experimentellen Daten optimiert werden.¹³⁾ Die daraus erwachsenen DFT-Verfahren sind allerdings mehr semiempirischen als Ab-initio-Methoden zuzuordnen. Ferner scheint fraglich, ob sie den gängigen GGA-Funktionalen, die keine oder nur sehr wenige Parameter enthalten, generell, d. h. auch für Substanzklassen, für die sie nicht optimiert wurden, überlegen sind.

Ein neues Austauschkorrelationspotential, das per Konstruktion ein korrektes asymptotisches Verhalten aufweist, liefert Orbitale und Orbitalenergien, die in zeitabhängigen DFT-Methoden zu genaueren Anregungsenergien führen.¹⁴⁾

Jenseits der üblichen Pfade

◆ Völlig neue Wege in der DFT zeigt eine Arbeit zur gemeinsamen Dichtefunktionalbehandlung von Elektronen und Atomkernen auf.¹⁵⁾ Während DFT im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung bei festgelegten Kernlagen ausschließlich auf das Elektronensystem eines Moleküls angewandt wird, wird jetzt simultan auch die Kernbewegung im Rahmen der DFT mitbeschrieben. Dabei konnten grundsätzliche Fragen zur Definition von Dichtefunktionalen zur Kernbewegung geklärt werden, und es wurde ein KS-Formalismus zur gemeinsamen Behandlung von Elektronen und Kernen vorgeschlagen.

In den Bereich der Stromdichtefunktionaltheorie führt eine Arbeit über die Berechnung optischer Spektren von Halbleitern. Im Vergleich zur üblicherweise bei der Berechnung von Anregungsenergien eingesetzten zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie liefert die hier verwendete zeitabhän-

gige Stromdichtefunktionaltheorie verbesserte optische Spektren und scheint in gewissem Umfang sogar exzitonische Effekte erfassen zu können.

Andreas Görling

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

TU München

goerling@ch.tum.de

- 1) G. K.-L. Chan, A. J. Cohen, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 2001, 114, 631; S. S. Iyengar, M. Ernzerhof, S. N. Maximoff, G. E. Scuseria, Phys. Rev. A 2001, 63, 052508.
- 2) T. Grabo, T. Kreibich, S. Kurth, E. K. U. Gross in Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure: Beyond the Local Density Approximation (Hrsg.: V. I. Anisimov), Gordon and Breach, Tokio, 1998.
- 3) M. Städele, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling, Phys. Rev. Lett. 1997, 79, 2089; S. Ivanov, S. Hirata, R. J. Bartlett, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 5455; A. Görling, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 5459; L. Veseth, J. Chem. Phys. 2001, 114, 8789.
- 4) F. Della Sala, A. Görling, J. Chem. Phys. 2001, 115, 5718.
- 5) O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, Phys. Rev. A 2001, 64, 042506.
- 6) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, Rev. Comput. Chem. 2000, 15, 1.
- 7) A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, S. J. A. Van Gisbergen, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 3311; A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 5242.
- 8) M. Seidl, J. P. Perdew, S. Kurth, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 5070.
- 9) F. Furche, Phys. Rev. B 2001, 64, 195120.
- 10) J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 2544.
- 11) A. Facco Bonetti, E. Engel, R. N. Schmid, R. M. Dreizler, Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 2241.
- 12) E. J. Baerends, Phys. Rev. Lett. 2001, 87, 133004.
- 13) G. Menconi, P. J. Wilson, D. J. Tozer, J. Chem. Phys. 2001, 114, 3958; A. D. Boese, N. C. Handy, J. Chem. Phys. 2001, 114, 5497.
- 14) M. Grüning, O. V. Gritsenko, S. J. A. Van Gisbergen, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 2001, 114, 652.
- 15) T. Kreibich, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 2984.
- 16) P. L. De Boeij, F. Kootstra, J. A. Berger, R. Van Leeuwen, J. G. Snijders, J. Chem. Phys. 2001, 115, 1995.