

## Dichtefunktionaltheorie

◆ Zu Beginn der 90er Jahre galt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) noch als verhältnismäßig unscheinbarer quantenmechanischer Ansatz. Mittlerweile hat die Quantenchemie mit der DFT einen beispiellosen Siegeszug angetreten: Die Abbildung verdeutlicht die unüberschaubare Anzahl von Publikationen der vergangenen 15 Jahre, in denen die DFT eine so wichtige Rolle spielt, dass der Begriff in Titel oder Abstract erscheint.

### Anwendungen: Stärken und Schwächen

◆ Bei den Anwendungen der Kohn-Sham-(KS)-DFT standen auch im letzten Jahr Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität aller Klassen von chemischen Systemen im Vordergrund. Repräsentative Anwendungen reichen von organischen, metallorganischen und anorganischen Verbindungen über katalytisch aktive Komplexe, Cluster, bioanorganische und enzymatische Systeme bis hin zu Nanoröhren, flüssigem Wasser, Oberflächen und Festkörpern. Allerdings gibt es auch immer wieder Berichte über unerwartete Probleme bei vermeintlich einfachen Anwendungen.<sup>1)</sup>



**Max C. Holthausen**, Jahrgang 1965, studierte Chemie in Göttingen und promovierte 1996 an der TU Berlin bei Wolfgang Koch. Anschließend

arbeitete er in den Gruppen von Keiji Morokuma (Atlanta), Walter Thiel (Zürich) und Joachim Sauer (HU Berlin). 2001 wechselte er zur Habilitation nach Marburg. 2003 war er Vertretungsprofessor am anorganischen Institut der Universität Frankfurt am Main. Seine Arbeitsgebiete umfassen die Dichtefunktionaltheorie, MOMO-Kopplungsmethoden sowie metallorganische und bioanorganische Reaktionsmechanismen.

Berechnungen von Schwingungsspektren und chemischen Verschiebungen bei der NMR sind mittlerweile eine Standardanwendung der DFT und werden routinemäßig eingesetzt, um experimentelle Arbeiten zu unterstützen. In jüngster Zeit rücken auch ESR-Phänomene in den Blickpunkt anspruchsvoller DFT-Untersuchungen.<sup>2)</sup>

In der Materialforschung und der Biochemie ist die DFT im Rahmen des Broken-symmetry-(BS)-Ansatzes nach wie vor ein unverzichtbares Werkzeug, um magnetische Eigenschaften zu untersuchen [*Nachr. Chem.* 2003, 51, 323]. Zur oft problematischen Identifizierung korrespondierender magnetischer Orbitale hat Neese eine Transformationstechnik vorgeschlagen, die insbesondere Untersuchungen an spinpolarisierten Systemen mit mehr als zwei ungepaarten Elektronen erheblich vereinfacht.<sup>3)</sup> Andere Arbeiten kritisieren den BS-Ansatz und erörtern, wie Wellenfunktionen mit korrekter Symmetrie verwendet werden können.<sup>4)</sup>

Zur Berechnung elektronischer Anregungsenergien bietet die zeitabhängige DFT (TDDFT) eine leistungsfähige Alternative zu weitaus aufwendigeren Post-Hartree-Fock-(HF)-Rechnungen. Dierksen und Grimme zeigen dies in einer Arbeit zu Schwingungsstrukturen elektronischer Übergänge für eine große Zahl organischer  $\pi$ -Systeme, dokumentieren aber auch Probleme aktueller Funktionale.<sup>5)</sup>

Seit Jahren werden Anstrengungen unternommen, die TDDFT hinsichtlich notorischer Probleme mit Rydberg- oder langreichweitigen Charge-Transfer-Anregungen zu verbessern, die auf Defizite im asymptotischen Verhalten der verfügbaren KS-Energiepotentiale zurückzuführen sind. Manche der vorgeschlagenen Korrekturen sind aus physikalischer Sicht unbefriedigend, da sich das resultierende Potential nicht mehr als konsistente Ableitung des zugrunde liegenden Energiefunctionals darstellt. Aktuelle Arbeiten zeigen aber auch ele-

gantere Möglichkeiten, das asymptotische Potentialverhalten zu verbessern<sup>6)</sup> [vergl. auch *Nachr. Chem.* 2002, 50, 327].

### Neue Arbeiten zu alten Problemen

◆ Aufgrund der approximativen Natur verfügbarer KS-Funktionale kompensieren Austausch-Korrelations-Beiträge die im quasiklassisch berechneten Coulomb-Potential auftretende unphysikalische Selbstwechselwirkung von Elektronen nicht vollständig. Der resultierende Selbstwechselwirkungsfehler (self-interaction error, SIE) ist einerseits wohl eine wichtige Grundlage des Erfolgs der DFT auch für komplizierte elektronische Situationen. Andererseits lassen sich viele Schwächen der DFT direkt auf den SIE zurückführen.<sup>7)</sup>

In jüngster Zeit erschienen mehrere interessante Arbeiten über SIE-Korrekturansätze. Manche Untersuchungen zeigen aber, dass generelle Verbesserungen der Genauigkeit von Funktionalen durch SIE-Korrekturen allein nicht zu erwarten sind.<sup>8)</sup>

Ein breites Einsatzgebiet der DFT sind schwach gebundene Komplexe. Aktuelle Funktionale liefern zufrieden stellende Ergebnisse für Wasserstoffbrücken, versagen aber prinzipiell bei der Beschreibung von dispersionsdominierten Wechselwirkungen, etwa in Tertiärstrukturen von Biomolekülen oder Kristallpackungen. Eine konsistente DFT-Beschreibung der Physik von Dispersionskräften ist nicht in Sicht, und so sind neue Entwicklungen auf diesem Gebiet pragmatisch motiviert. Aktuelle Ansätze basieren auf Korrekturen der lokalen KS-Potentiale für große Kern-Elektron-Abstände durch zusätzliche effektive Potentialbeiträge oder ergänzen die DFT-Beschreibung um empirische Korrekturterme auf der Grundlage von abstandsabhängigen interatomaren Potentialfunktionen.<sup>9)</sup>

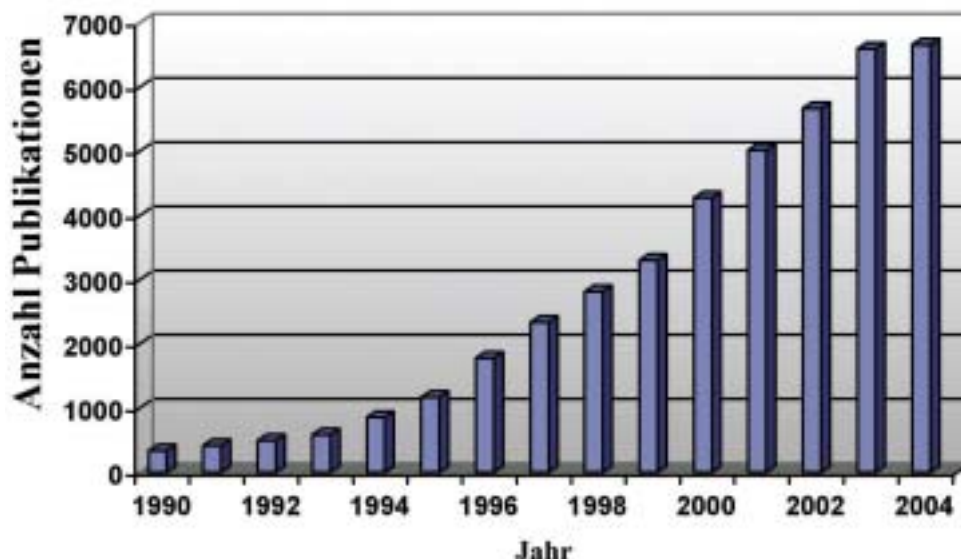
## Die Suche nach dem Heiligen Gral

◆ Aktuelle Trends in der Entwicklung verbesserter Funktionale folgen nach wie vor zwei Strategien. Nicht-empirische Ansätze basieren auf der Definition exakter physikalischer Randbedingungen, der ein Funktional samt der aus seiner Anwendung resultierenden Elektronendichte genügen muss. Bibelfeste Protagonisten dieser Schule (um John Perdew) haben mittlerweile den Übergang von der eher heidnischen Suche nach dem Heiligen Gral der DFT – dem exakten KS-Funktional – zu einer fünfstufigen Hierarchie von Funktionalen vollzogen, die als „Jakobsleiter“ zum exakten („göttlichen“) Funktional<sup>10)</sup> führt und deren dritte Stufe inzwischen erklommen wurde.<sup>11)</sup>

Die zweite, pragmatische Strategie konzentriert sich auf die Entwicklung von Funktionalen, deren Komponenten über Parameter empirisch an bekannte molekulare Eigenschaften oder thermochemische Daten angepasst werden. Nicht-empirische Ansätze liefern zwar rigorosere physikalische Theorien. Allerdings belegt eine große Zahl vergleichender Untersuchungen, dass diese Ansätze keinen generellen Vorteil gegenüber empirisch parametrisierten Funktionalen haben. Im Gegenteil: Nach wie vor wird die Genauigkeit pragmatisch entwickelter Funktionale wie B3LYP bei der Beantwortung chemischer Fragen nur selten übertroffen, und aktuelle Entwicklungen bestätigen den Erfolg solcher Anstrengungen.<sup>12)</sup> Man mag den damit verbundenen Mangel an physikalischer Rechtfertigung zurecht kritisieren, aber die Forschungstrends zeigen nicht, dass sich dieses Bild in nächster Zeit grundsätzlich verändert.

## Fazit

◆ Die eingangs angestellten statistischen Erwägungen belegen, dass die DFT längst nicht mehr nur ein Forschungsgegenstand an sich ist. Trotz vieler Schwächen hat sie sich zu einem akzeptierten und unver-



zichtbaren Bestandteil der Forschung entwickelt und begleitet experimentelle Untersuchungen in nahezu allen chemischen Disziplinen. Damit gewinnt auch ein Gedanke zunehmend an Bedeutung, der an dieser Stelle schon vor einigen Jahren formuliert wurde [Nachr. Chem. 2001, 49, 340]: Die theoretische Chemie muss Teil der Lehre sein, auch und gerade in neuen Entwürfen für Chemiestudiengänge.

Max C. Holthausen  
 Fachbereich Chemie  
 der Universität Marburg  
 Max.Holthausen@  
 chemie.uni-marburg.de

- 1) D. J. Tantillo, R. Hoffmann, K. N. Houk, P. M. Warner, E. C. Brown, D. K. Henze, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4256; M. Pykavy, C. van Wüllen, J. Sauer, J. Chem. Phys. 2004, 120, 3116; I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. Vandevondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 12990; M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, Angew. Chem. 2004, 116, 4460; J. C. Schoeneboom, S. Cohen, H. Lin, S. Shaik, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4017; A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, G. Meijer, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 023401; C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz, P. E. Blöchl, Nature 2004, 427, 53; T. M. Gilbert, J. Phys. Chem. A 2004, 108, 2550.
- 2) Eine ausgezeichnete Übersicht über Grundlagen, Trends und aktuelle Anwendungen in diesem Gebiet ist im letzten

Jahr erschienen: Calculation of NMR and EPR Parameters. Hrsg. von M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin. Wiley-VCH, Weinheim 2004.

- 3) F. Neese, J. Phys. Chem. Solids 2004, 65, 781.
- 4) F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. M. Bofill, M. Filatov, Phys. Rev. B 2004, 70, 132414; A. J. Perez-Jimenez, J. M. Perez-Jorda, F. Illas, J. Chem. Phys. 2004, 120, 18; S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan 2004, 77, 1269.
- 5) M. Dierksen, S. Grimme, J. Phys. Chem. A 2004, 108, 10225.
- 6) Q. Wu, P. W. Ayers, W. Yang, J. Chem. Phys. 2003, 119, 2978; O. Griksenko, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. 2004, 121, 655; R. K. Nesbet, Internat. J. Quant. Chem. 2004, 100, 114; Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, J. Chem. Phys. 2004, 120, 8425.
- 7) J. Gräfenstein, E. Kraka, D. Cremer, J. Chem. Phys. 2004, 120, 524.
- 8) J. Jaramillo, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 2003, 118, 1068; D. J. Tozer, N. C. Handy, A. J. Cohen, Chem. Phys. Lett. 2003, 382, 203; T. Tsuneda, M. Kamiya, K. Hirao, J. Comput. Chem. 2003, 24, 1592; O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 2004, 121, 8187.
- 9) U. Zimmerli, M. Parrinello, P. Kournoutsakos, J. Chem. Phys. 2004, 120, 2693; O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, Phys. Rev. Lett. 2004, 93; S. Grimme, J. Comput. Chem. 2004, 25, 1463.
- 10) A. E. Mattson, Science 2002, 298, 759.
- 11) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 146401.
- 12) V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, J. Chem. Phys. 2003, 119, 12129; A. D. Boese, J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 2004, 121, 3405; X. Xu, Q. Zhang, R. P. Muller, W. Goddard III, A., J. Chem. Phys. 2005, 122, 014105.

Zahl der Publikationen, in denen die Begriffe „DFT“ oder „Density Functional Theory“ in Titel oder Abstract erscheinen (Chemical Abstracts Stand 12/2004).