

Theoretische Chemie 2008

Dmitrij Rappoport, Filipp Furche, Daniel Sebastiani, Timo Fleig

Die Entwicklung von Austausch-Korrelationsfunktionalen bleibt zentrales Thema der Dichtefunktionaltheorie. Mit Car-Parrinello-Molekulardynamiksimulationen können realistische Bewegungsprofile in chemischen Reaktionen *in silico* modelliert werden. Die relativistische Quantenchemie hat große konzeptionelle und methodische Fortschritte erzielt.

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Semi-lokale Funktionale

◆ Nichtempirische gradienten-korrigierte Funktionale (generalized gradient approximation, GGA) wie das von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) zeichnen sich durch breite Anwendbarkeit aus, allerdings begrenzt die eingeschränkte Funktionalform ihre Genauigkeit. Ein möglicher Ausweg aus diesem Dilemma sind spezialisierte Funktionale für bestimmte Verbindungsklassen. Ein Beispiel ist das kürzlich veröffentlichte Funktional PBEsol:¹⁾ PBEsol stellt die ursprüngliche Gradientenentwicklung wieder her, weshalb es sich besser für Festkörper eignet als PBE.²⁾ Dagegen ist PBEsol weniger genau für molekulare Bindungsenergien. Beide Eigenschaften kombiniert ein flexibleres Funktional vom meta-GGA-Typ.³⁾ Für einige Anwendungen in der Chemie wie Energiedifferenzen zwischen sterisch überladenen und linearen Alkanen⁴⁾ ist die verminderte Gradientenabhängigkeit in PBEsol ein Vorteil. Den Übergang von planaren zu dreidimensionalen Strukturen in anionischen Goldclustern Au_n^- bei $n=12$ sagen sowohl PBEsol, als auch das meta-GGA-Funktional von Tao,

Perdew, Staroverov und Scuseria (TPSS) vorher. Die Vorhersage steht im Gegensatz zu den meisten GGA- und Hybridfunktionalen, stimmt jedoch mit Daten aus Elektronenbeugungsexperimenten überein (Abbildung 2, S. 306).⁵⁾

Die empirische M06-Funktionalfamilie von Truhlar und Mitarbeitern umfasst mehrere verwandte Funktionale mit unterschiedlichen Anteilen exakten Austauschs, deren zahlreiche Parameter an thermochemische und kinetische Daten sowie Strukturen angepasst wurden.⁶⁾ Die Autoren empfehlen neben dem allgemeiner anwendbaren Hybridfunktional M06 das meta-GGA-Funktional M06-L für Übergangsmetalle sowie das M06-2X-Funktional für Hauptgruppenverbindungen und Aktivierungsenergien. Eine schwächere Gradientenabhängigkeit wurde im GGA-Funktional zweiter Ordnung (second-order GGA, SOGGA) implementiert.⁷⁾ Es liefert verbesserte Strukturkonstanten von Festkörpern.

Neue Hybridfunktionale

◆ Reichweitenseparierte (range-separated) Hybridfunktionale spalten die interelektronische Coulomb-Wechselwirkung mittels einer glatten Interpolationsfunktion in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Teil auf. Anschließend

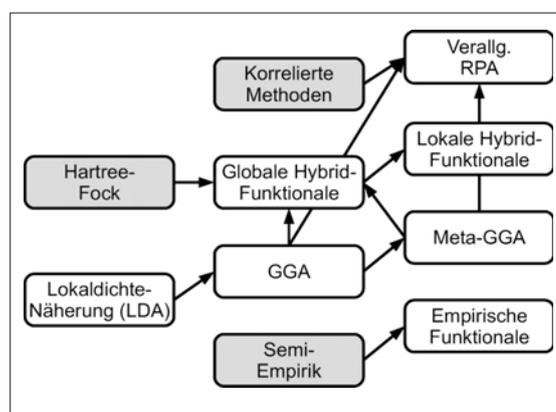


Abb.1. Entwicklung von Austausch-Korrelationsfunktionalen und ihrer Beziehungen zu anderen quantenchemischen Methoden (schattiert). Die Komplexität und der Rechenaufwand der Methoden nimmt ungefähr von unten nach oben zu.

werden die so erhaltenen Wechselwirkungsbereiche unterschiedlich angenähert. In molekularen Anwendungen enthält der kurzreichweitige Teil meist einen hohen Anteil an GGA-Austausch, während bei großen Abständen exakter (Hartree-Fock)-Austausch überwiegt.⁸⁻¹⁰⁾ Für Festkörperrechnungen wurde die umgekehrte Konstruktion vorgeschlagen.¹¹⁾ Hier liegt die Annahme zugrunde, dass sich semi-lokale Funktionale gut für kurzreichweitige Korrelationseffekte eignen. Reichweitenseparierte Hybridfunktionale sind bei manchen molekularen Eigenschaften wie Charge-Transfer-Anregungsenergien den globalen Hybridfunktionalen mitunter überlegen.^{12,13)} Die Interpolation

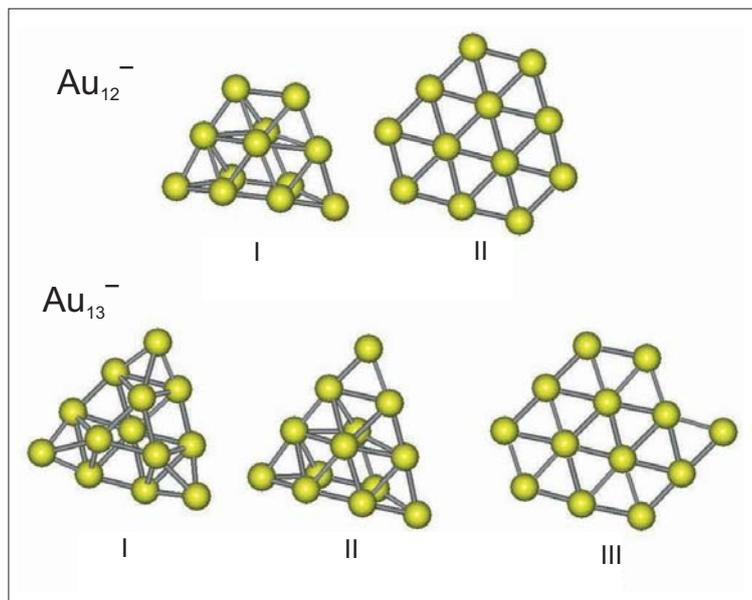


Abb. 2. Berechnete Strukturen der Goldcluster Au_{12}^- und Au_{13}^- . Das dreidimensionale Isomer I und das planare Isomer II des Au_{12}^- -Clusters sind im Experiment sowie in DFT-Rechnungen mit PBEsol- und TPSS-Funktionalen nahezu isoenergetisch. Die dreidimensionalen Strukturen I und II von Au_{13}^- sind dagegen mit PBEsol und TPSS im Vergleich zur stabilsten planaren Struktur III um 0,2 eV energetisch begünstigt.⁵⁾

zwischen dem kurzreichweitigen und dem langreichweitigen Bereich ist allerdings mit mindestens einem zusätzlichen Parameter verbunden, der systemabhängig sein kann.

Eine verwandte Klasse sind lokale Hybridfunktionale.^{14,15)} Diese Funktionale enthalten einen räumlich veränderlichen Hybrid-Mischungskoeffizienten. Er hängt von der lokalen Elektronendichte und ihrem Gradienten ab und dient als Gewichtungsfaktor für die Energiedichte des exakten Austauschs. Dadurch ist das korrekte Skalenverhalten im Grenzfalle hoher Dichten erreichbar. Das korrekte Verhalten der Energiedichte in unterschiedlichen Raumbereichen ist jedoch schwer zu kontrollieren und der Rechenaufwand ist erheblich höher als bei globalen Hybridfunktionalen wie B3LYP.^{16,17)}

Grimmes Hybridfunktional B2PLYP wurde durch Reparametrisierung des Hybridfunktionals B3LYP und Beimischung der Møller-Plesset-Korrelation zweiter Ordnung (MP2) konstruiert.¹⁸⁾ Sowohl im Vergleich zum B3LYP-Funktional als auch zur MP2-Methode schneidet B2PLYP oft besser ab, insbesondere für Verbindungen von Hauptgruppenelementen.^{19,20)} B2PLYP wurde auch erfolg-

reich zur Berechnung von molekularen Strukturparametern²¹⁾ und elektronischen Anregungsenergien²²⁾ verwendet. Allerdings ist B2PLYP für Systeme mit geringer Bandlücke wie Übergangsmetallverbindungen, Metallcluster und Radikale problematisch. Den Rechenaufwand für das größere Systeme die Berechnung des MP2-Beitrags. Er nimmt mit der fünften Potenz der Systemgröße zu, also wesentlich schneller als bei anderen DFT-Methoden. Allerdings kann die Verwendung der Resolution-of-the-identity(RI)-Näherung die Effizienz deutlich steigern.

Dispersionswechselwirkung

◆ Die unbefriedigende Beschreibung langreichweitiger Dispersionswechselwirkung zählt zu den größten Problemen semi-lokaler Funktionale. Da diese Funktionale nur von Eigenschaften der Elektronendichte an einem Raumpunkt r abhängen, bleiben Korrelationseffekte zwischen weit entfernten Molekülteilen weitgehend unberücksichtigt. Mit semi-klassischen Argumenten haben Becke und Johnson Dispersionskoeffizienten aus dem Dipolmoment des Aus-

tausch-Korrelationslochs hergeleitet.^{23,24)} Dieses Modell entwickelten sie zum allgemein verwendbaren Funktional DF07 weiter, das dynamische, nicht-dynamische und Dispersionswechselwirkung einschließt.²⁵⁾ DF07 enthält 100 Prozent exakten Austausch und beschreibt mit wenigen empirischen Parametern Dissoziationsenergien und Aktivierungsenergien von Hauptgruppenverbindungen bemerkenswert genau.²⁶⁾ Eine vollständig nicht-lokale, nicht-empirische Dispersionskorrektur für GGA-Funktionale haben Langreth, Lundqvist und Mitarbeiter im Jahr 2004 vorgeschlagen.²⁷⁾ Dieses Funktional hängt explizit von den Elektronendichten und Dichtegradienten an allen Koordinatenpaaren (r, r') ab und beschreibt nicht überlappende Subsysteme qualitativ korrekt, im Gegensatz zu GGA-Funktionalen. Allerdings begrenzen derzeit die Abhängigkeit der Ergebnisse vom kurzreichweitigen GGA-Funktional und die rechenaufwendige sechsdimensionale numerische Integration²⁸⁾ die Anwendbarkeit dieser Methode.

Orbitalabhängige Funktionale

◆ Semi-lokale Funktionale lassen sich auch verbessern, indem ein Teil der Korrelationsenergie für alle Systeme exakt behandelt wird. Die Random-Phase-Näherung (RPA) ist ein natürlicher Ausgangspunkt für diese Klasse von Funktionalen.²⁹⁾ Im Gegensatz zur Störungstheorie eignet sich RPA auch für Systeme mit geringer Bandlücke. RPA ist mit exaktem Austausch kompatibel und daher nicht auf die Fehlerkompensation zwischen semi-lokalen Austausch- und Korrelationsfunktionalen angewiesen, die es schwer macht, semi-lokale Funktionale systematisch zu verbessern. Die ursprüngliche RPA-Näherung ergibt nur leicht verbesserte Bindungsenergien im Vergleich zu GGA-Funktionalen, allerdings eignet sie sich als Ausgangspunkt für Funktionale, die den wesentlich kleineren verbleibenden Korrelationsbeitrag annähern.³⁰⁾ Ein Beispiel ist das inhomogene Singwi-Tosi-Land-Sjölander (ISTLS)-Funktional von Perdew,

Dobson und Mitarbeitern, das eine Lokalfeld-Korrektur zur RPA enthält.³¹⁾ Der relativ hohe Rechenaufwand der RPA galt bisher als Hindernis für eine breitere Anwendung in der Chemie. Neue algorithmische Entwicklungen verringern den Rechenaufwand der RPA aber substantiell; er entspricht dadurch dem der MP2-Methode.³²⁾ Es wurde zudem erkannt, dass RPA einer vereinfachten Coupled-Cluster-Methoden mit Doppelanregungen äquivalent ist, was die Implementierung in Coupled-Cluster-Programmen erheblich vereinfacht.³³⁾

Eine orbitalabhängige Methode, die statische Korrelationseffekte exakt behandelt, ist das kürzlich von Görling und Della Sala eingeführte Mehrkonfigurationsverfahren für optimierte effektive Potentiale (MCOEP).³⁴⁾

Filipp Furche ist seit dem Jahr 2008 Associate Professor in Chemie an der University of California, Irvine. Er studierte Chemie in Freiburg und Karlsruhe und promovierte bei Reinhart Ahlrichs. Seine Forschung konzentriert sich auf die Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden. Er ist wesentlich an der Entwicklung des Turbomole-Programms beteiligt.
filipp.furche@uci.edu



Dmitrij Rappoport studierte Chemie in Tübingen und Karlsruhe und promovierte 2007 bei Filipp Furche über Berechnung von Raman-Intensitäten im Rahmen zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie. Zur Zeit ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter an der University of California, Irvine.
d.rappoport@uci.edu



Literatur

- 1) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 136406.
- 2) M. Ropo, K. Kokko, L. Vitos, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 195445.
- 3) J. Tao, J. P. Perdew, L. M. Almeida, C. Fiolhais, S. Kümmel, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 245107.
- 4) G. I. Csonka, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, S. Grimme, *J. Chem. Theor. Comput.* 2008, 4, 888.
- 5) M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* 2008, 77, 053202.
- 6) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 157.
- 7) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 184109.
- 8) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3540.
- 9) T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51.
- 10) O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 074106.
- 11) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8207.
- 12) M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 044118.
- 13) D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* 2008, 4, 123.
- 14) J. Jaramillo, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 1068.
- 15) H. Bahmann, A. Rodenberg, A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 011103.
- 16) F. G. Cruz, K.-C. Lam, K. Burke, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 4911.
- 17) J. P. Perdew, V. N. Staroverov, J. Tao, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. A* 2008, 78, 052513.
- 18) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 034108.
- 19) T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 4398.
- 20) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 569.
- 21) F. Neese, T. Schwabe, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 124115.
- 22) S. Grimme, F. Neese, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 154116.
- 23) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 154104.
- 24) E. R. Johnson, R. A. Wolkow, G. A. Dilabio, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 401, 595.
- 25) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 124108.
- 26) E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 124105.
- 27) M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 246401.
- 28) O. A. Vydrov, Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 014106.
- 29) J. F. Dobson in *Time-Dependent Density Functional Theory* (Hrsg.: M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross), Springer, Berlin, 2006, Kap. 30, S. 443.
- 30) F. Furche, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 164106.
- 31) L. A. Constantin, J. M. Pitarke, J. F. Dobson, A. Garcia-Lekue, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 036401.
- 32) F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 114105.
- 33) G. E. Scuseria, T. M. Henderson, D. C. Sorensen, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 231101.
- 34) M. Weimer, F. Della Sala, A. Görling, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 144109.

Car-Parrinello-Molekulardynamik

◆ Seit jeher sind Energien und Gleichgewichtsgeometrien von Molekülen und Molekülverbänden zentrale Größen in der theoretischen Chemie. Daneben lassen sich die Kräfte auf die Atome auch einsetzen, um die molekulare Dynamik (MD) eines Systems bei endlicher Temperatur (also $T \neq 0$ K) zu modellieren. Solche Simulationen beruhen grundsätzlich auf der numerischen Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I = -\nabla_I E(\mathbf{R}_I).$$

Mit einem Integrationsalgorithmus lassen sich aus den Kräften die Atomgeschwindigkeiten und damit die Temperatur bestimmen:

$$\frac{1}{2} \sum_I M_I v_I^2 = \frac{3}{2} N_{\text{at}} k_B T$$

Durch nochmalige Integration der Geschwindigkeiten entsteht schließlich eine fortlaufende Trajektorie von Atomkoordinaten. Die dieser Bewegung zugrunde liegende Energiehyperfläche $E(\mathbf{R}_I)$ lässt sich entweder durch eine parametrisierte analytische Funktion der Atompositionen darstellen (Kraftfelder) oder aus Elektronenstrukturrechnungen ermitteln. Im letzteren Fall ist nach jedem MD-Zeitschritt eine neue Ab-initio-Berechnung der Energie und der Kräfte durchzuführen. Dieser rechenintensivere Ansatz heißt Born-Oppenheimer-Molekulardynamik (BOMD).

Die Car-Parrinello-Molekulardynamik (CPMD) hingegen optimiert nach einem solchen Zeitschritt die Elektronenorbitale nicht von Neuem, sondern propagiert sie ähnlich den Atomrümpfen nur in einem einzelnen Schritt.¹⁾ Formal ableiten lässt sich dies aus einer Lagrange-Funktion, die eine fiktive Dynamik der Orbitale enthält:

$$L = \frac{\mu}{2} \sum_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{\text{DFT}}[\phi_i, \mathbf{R}_I] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

Die zeitliche Evolution der Orbitale $|\dot{\phi}\rangle$ folgt dabei nicht der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Stattdessen oszillieren die Orbitale