I. DICHTEFUNKTIONALTHERORIE: TESTS UND BEKANNTE PROBLEME

- Jensen: Introduction to Computational Chemistry, Wiley and Sons.
- Koch, Holthausen: A Chemist's Guide to Density Functional Theorey, Wiley.
- Parr, Yang: Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford.

A. Performance

Seit Anfang der 90er Jahre wurden die DFT Methoden ausgiebig getestet. Wichtige molekulare Grössen hierbei sind:

 Atomisierungsenergien, die direkt mit dem Experiment vergleichbar sind. Diese geben den Energiegehalt der chemischen Bindungen im Molekül wieder, siehe dazu Tab. 1. Die Genauigkeit bei diesen Grössen lässt auf die Genauigkeit z.B. bei der Beschreibung von Reaktionsenergien schliessen, also die Energie zum Brechen und neu Formieren von Bindungen.

Achtung: Dies gilt leider nicht für Reaktionsbarrieren und Isomerisierungsreaktionen. Diese sind leider eine notorische Schwäche von DFT. Hybridfunktionale sind hier meist besser durch die Beimischung von HF.

- Geometrien von Molekülen (Abstände, Bindungswinkel, Dihedralwinkel), siehe dazu Tab. 2.
- Schwingungsfrequenzen, siehe dazu Tab. 3.
- Dipolmomente, Ionisationspotentiale, Elektronenaffinitäten und Protonenaffinitäten.

Inzwischen gibt es ausgewählte Molekülsätze (G2,G3), für die sehr gute Referenzdaten vorhanden sind und an denen neue DFT Funktionale getestet werden können.

Einen sehr guten Überblick über die DFT Performance gibt das Buch von Koch/Holthausen, woraus einige Tabellen entnommen sind.

	32 1 st row specie	es, 6-31G(d) basis	set, Johnson, Gill, and	Pople, 1993		
HF	8	5.9	SVWN	35.7	7	
MP2	2	2.4	BVWN	4.4		
QCISD	2	8.8	BLYP	5.6		
33 1 st a	nd 2 nd row diatom	ic molecules, TZ2	2P basis, Laming, Term	ath, and Handy,	1993	
LDA	43.6	(18.3)	CAM(A)-LYP	21.9	(14.5)	
BLYP	9.5	(9.3)	CAM(B)-LYP	6.5	(12.0)	
196	G2 set, B1 = 6	-31G(d), B2 = 6-3	11+G(3df,2p), Bauschl	icher, 1995		
HF/B1	80.5	(184.3)	HF/B2	74.5	(170.0)	
MP2/B1	16.0	(40.3)	MP2/B2	7.3	(25.4)	
BLYP/B1	5.3	(18.8)	BLYP/B2	5.0	(15.8)	
BP86/B1	7.2	(24.0)	BP86/B2	10.3	(25.4)	
B3LYP/B1	5.2	(31.5)	BP86/B2	2.2	(8.4)	
B3P86/B1	5.9	(22.6)	BP86/B2	7.8	(22.7)	

Abbildung 1: Atomisierungsenergie, aus: Koch/Holthausen, Tab. 9-5

B. Fehler

DFT Methoden haben also oft eine Genauigkeit, die interessante chemische Einblicke erlauben. Dennoch gibt es viele Bereiche, wo DFT ungenau ist oder sogar versagt (dabei ist immer gemeint: die momentan verfügbaren Funktionale).

1. DFT hat einige systematische Probleme: Beispielsweise sind die HOMO-LUMO Gaps unterschätzt, Reaktionsbarrieren ebenso. Bindungsenergien sind oft überschätzt. Für

3	2 1 st row species,	6-31G(d) basis	s, Johnson, Gill, a	nd Pople, 1	993	
HF	0.020	/ 2.0	SVWN	0.021 / 1.9		
MP2	0.014	/ 1.8	BLYP	0.020 / 2.3		
QCISD	0.013	/ 1.8				
33	1 st row species, 7	TZ2P basis, La	ming, Termath, a	nd Handy,	1993	
SVWN	0.090	/ 1.9	CAM(A)LY	0.007 / 1.7		
BLYP	0.013 / 1.7		CAM(B)LYI	0.009 / 1.5		
na sussexunos na h	13 species,	Martin, El-Ya	zal, and François	, 1995a	anigno, ing Na Randa	
CCSD(T)/cc-pVDZ	0.018	/ 2.2	B3LYP/cc-p	0.009 / 1.7		
CCSD(T)/cc-pVTZ	0.014	/ 0.6	B3LYP/cc-p	B3LYP/cc-pVTZ		
CCSD(T)/cc-pVQZ	0.002	/ 0.4	B3LYP/cc-p	0.004 / 0.3		
	20 organ	ic molecules, R	auhut and Pulay,	1995		
BLYP/6-31G(d)	0.012 / 0.6		B3LYP/6-31G(d)		0.003 / 0.5	
nii, anting, serimu	08 1 st and 2 nd roy	w species, Sche	iner, Baker, and A	ndzelm, 19	97	
tenni (den meren i herre e	6-31G(d,p)	DZVP	TZVP	TZ2P	UCC	
HF	0.021					
MP2	0.014					
SVWN	0.016	0.016	0.014	0.013	0.013	
BLYP	0.021	0.024	0.020	0.016	0.016	
BPW91	0.017	0.019	0.016	0.013	0.012	
ACM	0.011	0.011	0.009	0.010	0.009	
40 species co	ont. 3 rd row eleme	ents, 6-31G(d)	basis, Redfern, Bl	audeau and	Curtiss, 1997	
MP2	0.022	/ 0.4	B3LYP	t Balaquo	0.030 / 0.5	
BLYP	0.048	/ 1.0	B3PW91		0.020 / 0.5	
BPW91	0.020	/ 0.5	a synthad so	here water	man and the state	
32 1 st 1	row species, 6-311	lG(d,p) basis,	Adamo and Baror	ne, 1997, 19	98, 1999	
BLYP	0.014	Association and	B3LYP		0.004	
BPW91	0.014		B1LYP	0.005		
PWPW91	0.012		B3PW91	0.008		
mPWPW91	0.012		B1PW91	0.005		
PBEPBE	0.012		mPW3PW91	0.008		
BHLYP	0.015		mPW1PW91		0.010	
		PBE1PBE		0.010		
and Chierographi	40 1 st and 2 nd row	v species, TZ2	P basis, Hamprech	nt <i>et al</i> ., 199	8	
BLYP	0.019	/ 0.4	B3LYP		0.008 / 0.2	
НТСН	0.013	0.013 / 0.7				

Abbildung 2: Geomtrien, aus: Koch/Holthausen, Tab. 8-4

LDA ist dies eklatant, GGA ist i.A. viel besser und hybrid-Funktionale wie B3LYP sind oft schon sehr genau. Deshalb hat es sich in der Chemie etabliert, hybrid-Funktionale zu verwenden.

2. DFT ist offensichtlich eine Einzelreferenzmethode, d.h. sie funktioniert zunächst einmal nur für nicht-degenerierte Grundzustände. Wie das für degenerierte Grundzustände (z.B. H2 Dissoziation, Ethylen bei 90⁰), aussieht, ist auf den ersten Blick nicht klar. Benötig man hier eine sogenannte Multireferenzmethode?. **Table 8-7.** Frequency scaling factors, rms deviation, proportion outside a 10 % error range and listings of problematic cases $[cm^{-1}]$ for several methods employing the 6-31G(d) basis set. Taken from Scott and Radom, 1996.

Method	f^a	RMS ^b	10 % ^c	Problematic Cases (Deviations larger than 100 cm ⁻¹)
HF	0.8953	50	10	233(O ₂), 221(O ₃ , F ₂), 180(¹ A ₁ -CH ₂), 164(F ₂ O), 139(N ₂), 120(N ₂ F ₂), 115(HOF, NF ₃), 103(NCIF ₂)
MP2	0.9434	63	10	$\begin{array}{l} 660(O_3), \ 304(NO_2), \ 277(N_2), \ 225(O_2), \ 150(HF), \ 149(^1A_1\text{-}CH_2), \\ 142(HC_2H), \ 136(HC_4H), \ 131(CINS), \ 120(CIC_2H), \ 117(H_2), \\ 115(^3B_2\text{-}CH_2), \ 111(C_2N_2), \ 101(FCN) \end{array}$
QCISD	0.9537	37	6	202(¹ A ₁ -CH ₂), 129(HF), 117(C ₂ H ₂), 101(O ₃)
BLYP	0.9945	45	10	224(¹ A ₁ -CH ₂), 189(H ₂), 165(HF), 116(OH), 113(SO ₃), 112(³ B ₁ CH ₂), 111(SO ₂), 109(C ₂ H ₂)
BP86	0.9914	41	6	229(¹ A ₁ -CH ₂), 142(H ₂), 115(HF), 114(³ B ₂ -CH ₂), 106(F ₂)
B3LYP	0.9614	34	6	204(¹ A ₁ -CH ₂), 132(HF), 125(F ₂), 121(H ₂), 110(O ₃)
B3P86	0.9558	38	4	204(¹ A ₁ -CH ₂), 146(F ₂), 139(O ₃)
B3PW91	0.9573	34	4	204(¹ A ₁ -CH ₂), 140(F ₂), 137(O ₃)

Abbildung 3: Schwingungfrequenzen, aus: Koch/Holthausen, Tab. 8-7

- 3. DFT ist zunächst einmal eine Methode für elektronische Grundzustände. Für angeregte Zustände ist momentan der Time-Dependent DFT (TD-DFT) Ansatz sehr prominent. Allerdings deutet sich an, dass die Genauigkeit von DFT für angeregte Zustände etwa bei 0.5 eV liegt, und die aktuellen Funktionale viele Probleme aufweisen, so dass die DFT Brauchbarkeit hier noch begrenzt ist.
- 4. DFT Funktionale überschätzen die Polarisierbarkeit von konjugierten Systemen. Auch dies ein prinzipielles Problem der GGA Näherung.
- DFT-GGA versagt bei der Beschreibung von VdW Komplexen. Man kann zeigen, dass DFT die grundlegende anziehende Wechselwirkung nicht enthält.
- 6. Die VdW WW wird durch langreichweitige Korrelationseffekte verursacht, die Korrelation von Elektronen in den verschiedenen Fragmenten. DFT gibt i. A. lokale Kor-

relationen sehr gut wieder, also die Korrelation von zwei Elektronen in einem MO. Daher auch die guten Beschreibung der kovalenten Bindung. Sobald aber Korrelationseffekte über einen grösseren Abstand wichtig werden, wird es schwieriger. So hat DFT beispielsweise Probleme bei Isomerisierungs- und Umlagerungsreaktionen, wo Korrelationen über Abstände von 2-4 Å wichtig sind.

C. Probleme der Funktionale: 'fractional charge behavior'

In einer relativ frühen Arbeit entwickelten Perdew, Parr, Levy und Balduz (PPLB) [1] eine erstaunliche Einsicht (siehe auch den Artikel von Zhang und Yang [2]). Betrachte die Energie in Abhängigkeit von der Teilchenzahl, dabei seien auch eine nicht-ganzzahlige Anzahl von Elektronen erlaubt.



Abbildung 4: Energie vs. Teilchenzahl N, aus: Mori-Sanchez et al [3]

PPLB konnten zeigen, dass die Energie zwischen zwei Integern als gerade Linie verläuft. Dazu benutzten sie den sogenannten Ensemble Ansatz der DFT, d.h. Systeme mit fraktionellen Elektronenzahlen werden durch ein statistisches Gemisch beschrieben, d.h. für 0 < q < 1:

$$E_{N+q} = (1-q)E_N + qE_{N+1}$$

 E_N ist die Energie des N-Elektronensystemes, E_{N+1} entsprechend die des N+1 Elektronensystems. Daraus ergibt sich der Verlauf der Kurve 'exakt' in Abb. 4 sofort.

Nun gilt Folgendes:

$$E_{N+1} - E_N = -A \tag{1}$$

und

$$E_N - E_{N-1} = -I \tag{2}$$

A ist die Elektronenaffinität und I das Ionisationspotential. Diese sind die Steigungen der Verbindungsgeraden von N mit N+1 und N mit N-1. Wir können daher auch schreiben:

$$\frac{\partial E(N+q)}{\partial N} = -A \tag{3}$$

und

$$\frac{\partial E(N-q)}{\partial N} = -I \tag{4}$$

Diese Ableitungen sind interessant, da man leicht zeigen kann, dass gilt (z.B. [4]):

$$\frac{\partial E(N \pm q)}{\partial N} = \frac{\partial E(N)}{\partial n_f}$$

wobei n_f die Besetzungszahl des HOMO (-q) bzw. des LUMO (+q) Orbitals ist.

Nun kann man das Theorem von Janak anwenden:

$$\frac{\partial E(N)}{\partial n_f} = \epsilon_f \tag{5}$$

Beweis:

$$E[\rho] = -\sum_{i} 0.5n_i \int \Psi_i^* \nabla_i^2 \Psi_i + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v_{ext}\rho$$
(6)

$$\frac{\partial E(N)}{\partial n_i} = -0.5 \int \Psi_i^* \nabla_i^2 \Psi_i + \int \frac{\delta}{\delta \rho} \left(J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int v_{ext}\rho \right) \frac{\partial \rho}{\partial n_i} =$$
(7)
$$= -0.5 \int \Psi_i^* \nabla_i^2 \Psi_i + \int v_{eff} \Psi_i^* \Psi_i = \epsilon_i$$

Dies ist unabhängig von dem verwendeten Funktional. D.h., für ein exaktes Funktional würde gelten:

und

$$\epsilon_{LUMO} = -A \tag{9}$$

D.h., in KS-DFT haben nur die HOMO und LUMO eine physikalische Bedeutung, vorausgesetzt man hat ein exaktes Funktional.

1. 'Derivative discontinuity'

Wie man in Abb. 4 leicht sieht, gibt es einen 'Sprung' in der Steigung bei ganzzahligen Werten von N, die sogenannte 'derivative disconinuity' (DD). Dies führt dazu, dass das Kohn-Sham Potential an dieser Stellen einen 'Sprung' macht, also nicht stetig ist. Das Gleiche gilt für das chemische Potential, das ja durch (wie das chemische Potential in der Thermodynamik):

$$\mu = \frac{\partial E(N)}{\partial N} \tag{10}$$

definiert ist. Die Ableitungen 'springen' bei ganzzahligem N von '-I' nach '-A' Da sich die Coulombenergie (Kern-Elektron und J) kontinuierlich mit der Elektronenzahl verändert, muss der Sprung aus dem XC Potential und der kinetischen Energie resultieren, und man kann zeigen [5],

$$\Delta_{xc} = \lim_{q \to 0} v_{xc}(N+q) - \lim_{q \to 0} v_{xc}(N-q) = (I-A) - \frac{1}{2} \left(\frac{\nabla^2 \phi_N}{\phi_N} - \frac{\nabla^2 \phi_{N+1}}{\phi_{N+1}} \right)$$
(11)

Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt den Sprung in der kinetischen Energie, da sich die HOMO und LUMO Orbitale unterscheiden. Diese Term wird in der gewöhnlichen DFT-GGA reproduziert. Allerdings gibt es den 'Sprung' auch im Falle degenerierter Orbitale, z.B. beim H-Atom. Hier springt die Ableitung von -I nach -A, obwohl HOMO und LUMO degeneriert sind. Und dieser Sprung, beschrieben durch die Grösse Δ_{xc} , resultiert aus einem Sprung in dem XC Potential bei N. Dieser Sprung wird von DFT-GGA Funktionalen nicht beschrieben ($\Delta_{xc} = 0$), wohl aber von Funktionalen, die explizit von Orbitalen abhängig sind (z.B: PZ, siehe unten). Diese DD besteht damit aus zwei Anteilen. Der eine Anteil der DD resultiert aus dem Kohn-Sham gap,

$$\Delta_{\epsilon} = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO},\tag{12}$$

und der Zweite aus Δ_{xc} . Dies ist der Sprung in den Ableitungen der aus den Gleichungen 3 und 4 resultiert. Man kann also schreiben:

$$(I - A) = \Delta_{\epsilon} + \Delta_{xc} \tag{13}$$

2. Das Problem der Dissoziation von Ionen

Dieses Problem wurde schon von PPLB [1] diskutiert, kürzlich aber auf sehr schöne Weise nochmals aufgegriffen [3]. Betrachte zwei Spezies X und Y in grossem Abstand. Wo wird die Ladung lokalisiert? Dies hängt von den chemischen Potentialen ab, z.B. sei,

$$\mu_X = \frac{\partial E_X}{\partial N} < \mu_Y = \frac{\partial E_Y}{\partial N} \tag{14}$$

Die Gesamtenergie ist einfach die Summe der Einzelenergien,

$$E_{XY} = E_X + E_Y.$$

Das Problem besteht nun darin, dass ein Zustand minimaler Energie gefunden wird, indem die Ladung zwischen den Atomen verteilt sein wird, entsprechend der Differenz der chemischen Potentiale,

$$\delta E_{XY} = (\mu_X - \mu_Y)\delta N < 0,$$

d.h. die Ladung ist fälschlicher Weise zwischen den Atomen verteilt. Und DFT mit den herkömmlichen GGA Funktionalen zeigt genau dieses problematische Verhalten.

PPBL identifizierten als Problem das Fehlen der DD in den XC Potentialen. Diese sind δN konvex, wie in Abb. 4 dargestellt, und haben daher weder eine DD bei Teilchenzahl N, noch zeigen sie das 'straight line' Verhalten. Damit werden partielle Ladungen zu stark



Abbildung 5: Dissoziation von H_2^+ mit HF, B3LYP und LDA, aus: Cohen et al [3]

stabilisiert, die Energie z.B. für N-0.5 Elektronen ist unter der exakten Energie. Dies ist in Abb. 5 für das Beispiel H_2^+ nochmals dargestellt. Damit sind in DFT-GGA zwei H mit 0.5 Elektronen stabiler als der lokalisierte Zustand, wie er etwa mit HF gefunden wird. H2 dissoziiert in DFT-GGA nicht in H und H+. Aus der δN Konvexität folgt nun, dass DFT-GGA generall Ladungen zu stark delokalisiert, W. Yang und Mitarbeiter nennen es daher das DFT Deokalisierungsproblem [3]. Generell gilt: DFT delokalisiert die Elektronendichte zu stark, das betrifft insbesondere ungepaarte Elektronen.

3. Eine alternative Sicht der Dinge: 'Self-interaction'

Viele DFT Probleme wurden lange Zeit unter dem Topos 'self-interaction' (SI) Problem diskutiert. Dies kann man am Besten für das H atom oder H_2^+ diskutieren.[21] Das klassische Coulombintegral J,

$$J = 0.5 \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

beschreibt in dem Fall die Wechselwirkung des Elektrons 'mit sich selbst'. Dies ist ein Problem des Formalismus, der in HF dadurch behoben ist, dass dieser Term durch das entsprechende Austauschintegral wieder subtrahiert wird. In DFT jedoch wird der Austausch genähert, dadurch heben sich diese zwei Terme nicht mehr gegenseitig auf.

$$J[\rho] + E_{XC}[\rho] \neq 0 \tag{15}$$

Das Delokalisierungsproblem kann man nun auch so verstehen, dass eine lokalisierte Elektronendichte in der DFT eine zu hohe Selbstrepulsion aufweist, und daher durch (artifizielle) Delokalisierung die Energie abgesenkt wird. Diese ist in der Grössenordnung von 1 mH (Koch/Holthausen S. 85 ff).

Perdew und Zunger (PZ) [6] haben eine Self-Interaction Correction (SIC) vorgeschlagen, bei der der SI orbitalweise abgezogen wird, d.h. für jedes Orbital i wird J_i und $E_{xc}[\rho_i]$ abgezogen. Obwohl das PZ Funktional die Beschreibung von Atomen vebessert, ist sie technisch schwierig zu implementieren und führt bei Molekülen sogar zu schlechteren Ergebnissen (Thermochemie [7], siehe auch Koch/Holthausen, S. 85 ff.). Anscheinend hat der SIE keinen offensichtlichen Einfluss auf die Thermochemie (wohl aber auf die KS Orbitale), obwohl PZ-Funktionale das 'straight-line' Verhalten zeigen [8].

Es gibt viele weitere Implementationen der SIC Idee, z.B. auch Vereinfachungen für grosse Systeme, in denen nur das ungepaarte Elektron betrachtet wird, Mantz et al. [9] haben ein solches Funktional auf Ladungstransfer in DNA angewendet,

$$E^{SIC} = -aE_J[m(r)] - bE_{XC}[m(r)],$$

 $m(r) = \rho_{\alpha}(r) - \rho_{\beta}(r)$ ist die Spindichte und die Parameter a und b sind empirisch bestimmt. Sie konnten zeigen, dass mit einem solchen Funktional das Delokalisierungsproblem abgemildert wird, wie in Abb. 6 dargestellt.

Das Problem der Delokalisierung ist also nicht ein 'toy-model' Problem, wie die Diskussion um H₂⁺ implizieren könnte. Es kann bei der Anwendung von DFT auf grosse Systeme immer auftreten. Zum Einen, bei neutralen Systemen, wenn es delokalisierte Elektronendichte gibt, wie etwa in konjugierten Sytemen, hier wird die Polarisierbarkeit hoffnungslos überschätzt. Zum Anderen bei geladenen Systemen, hier wird die Elektronendichte über das ganze System verteilt.

Zhang und Yang haben auf den Zusammenhang zwischen SIE und Delokalisierungsproblem hingewiesen, der SIE steigt mit fraktioneller Elektronenzahl, wie schon aus Abb. 4 ersichtlich [10]. Ein SI Problem ist also immer in Systemen mit fraktionellen Besetzungszahlen zu erwarten, d.h. auch in Ladungstransferkomplexen und bei der Beschreibung von Übergangszuständen. H-Abstraktion ist i.A. problematisch [11] (siehe auch Koch/Holthausen Kap. 13), aber vor allem auch Protonentransfer-Barrieren werden signifikant unterschätzt. Generell werden Barrieren nach dieser Analyse immer dann unterschätzt, wenn am Über-



Abbildung 6: Elektronendichte des ungepparten Elektrons auf zwei DNA Basen mit HF, ROB3LYP und ROB3LYP-SIC, aus: Mantz et al [9]

gangszustand fraktionelle Besetzung auftritt.

HF zeigt ein DFT-GGA entgegengesetztes Verhalten, es ist δN konkav. Daher vermindern Hybridfunktionale durch Fehlerkompensation einige der Probleme der DFT-GGA. Dies hat jedoch Grenzen, wie schon Abb. 5 zeigt.

4. Das 'band-gap' Problem

Wie Abb. 4 andeutet, kann selbst eine δN konvexe oder konkave Methode die Gesamtenergien hinreichend korrekt beschreiben. Dies ist für DFT insofern der Fall, als dass I und A als Differenzen der Energien E(N), E(N-1) und E(N+1) aus Gl. 1 und 2 mit guter Genauigkeit bestimmt werden können. Sollen diese jedoch aus den Ableitungen Gl. 3 und 4 berechnet werden, treten grosse Fehler auf, da die Steigungen sehr grosse Fehler aufweisen können, siehe Abb. 7. IP's mit Hilfe der Kohn-Sham Energien berechnet weisen grosse Fehler auf, oft mehrere eV. In Festkörpern (für $N \rightarrow \infty$) kann das 'bandgap' als



Abbildung 7: Energie vs. Teilchenzahl N, aus: Mori-Sanchez et al [3]

$$E_{qap} = I - A \tag{16}$$

berechnet werden (dies gilt nicht für Moleküle mit kleinem N!). Das 'band-gap' kann daher nur korrekt durch das Kohn-Sham gap Δ_{ϵ} in Gl. 12 widergegeben, wenn das Funktional das 'straight-line' Verhalten zeigt [4]. Da LDA und GGA δN konvex sind, unterschätzen sie das band-gap von Festkörpern dramatisch.

Yang et al. schlagen vor, neben der DD das 'straight line' Verhalten als wichtigen Indikator zu betrachten, DFT-GGA vernachlässigt also nicht nur Δ_{xc} , sondern zeigt auch eine Abweichung für fraktionelle Besetzungen, die mit $\Delta_{straight}$ bezeichnet wird [12]. Man kann damit schreiben:

$$(I - A) = \Delta_{\epsilon} + \Delta_{xc} + \Delta_{straight} \tag{17}$$

Verbindung von δN konvex und DD: Nur solche Funktionale, die bei N einen Sprung in der Ableitung aufweisen, können auch I-A richtig wiedergeben! Wie oben gezeigt, muss dabei v_{XC} diesen Sprung aufweisen. Zudem kommt dann allerdings auch noch das 'straightline' Verhalten (z.B. HF weist einen Sprung auf, ist aber immer noch konkav, weshalb A fehlerhaft ist (Abb. 7)).

5. Das 'asymptotic behavior' Problem: Austausch

Um das asymptotische Verhalten der GGA Funktionale zu diskutieren, betrachten wir der Einfacheit halber das LDA Funktional.

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3} d^3r$$
 (18)

Für einen Dimer dissoziiert die Dichte für grosse Abstände in die beiden Fragmentdichten,

$$\rho = \rho_a + \rho_b \tag{19}$$

Die Fragmentdichten selbst klingen mit Kernabstand exponentiell ab, d.h. die Energie $E_X^{LDA}[\rho]$ verschwindet mit wachsendem Abstand der beiden Atome exponentiell.

Das Gleiche gilt für GGA Austausch, da hier die LDA Austauschdichte nur mit dem 'Enhancment-Faktor' F multipliziert wird, und es gilt auch für die GGA Korrelationsfunktionale, worauf wir weiter unten zurück kommen werden.

Da die Potentiale v_{XC} Funktionalableitungen der Energie sind, klingen diese auch exponentiell ab. Dies ist ein weiterer Fehler der DFT, die Elektronen befinden sich in einem exponentiell abklingenden Potential, anstatt in einem, das mit 1/r verschwindet. Dies hat insbesondere Konsequenzen für die unbesetzten Orbital, d.h. es beeinflusst Elektronenaffinitäten, Anregunsgenergien, speziell Rydberg-Zustände und die Antwort auf elektrische Felder, d.h. Polarisierbarkeiten. Einiges davon haben wir oben diskutiert, d.h. Konvexität, DD und Asymptotik sind verschiedene Indizien des gleichen Problems.

Besondere Aufmerksamkeit bekam die Asymptotik auch im Rahmen der TD-DFT (spätere Vorlesung). ϵ_{HOMO} liegt im Vergleich zu I viel zu hoch, d.h. Ionisierungsenergien sind viel zu klein, was dazu führt, dass viele angeregte Zustände in DFT-GGA nicht gebunden sind. Dies betrifft eben oft auch Anionen. Das Coulomb-Potential des N-Elektronensystems

$$v_J(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$
(20)

klingt für grosse Abstände r wie N/r ab. Ein Elektron bei r sollte aber nur mit (N-1) Elektronen wechselwirken. Um also die unphysikalische Selbstwechselwirkung zu kompensieren, muss

$$v_{XC} \sim -1/r \tag{21}$$

sein.

Keines der gängigen Funktionale weist dieses Verhalten auf. In der letzten Zeit wurden jedoch einige neue Funktionale entwickelt, die asymptotisch korrekt sind (siehe etwa Koch/Holthausen, S. 88 ff.).

Aufgrund der DD, darf das Funktional für $r \to \infty$ nicht verschwinden, das korrekte Potential sollte wie folgt aussehen [13, 14]:

$$\lim_{r \to \infty} v_{XC}(r) = -1/r + I + \epsilon_{HOMO} \tag{22}$$

Hybrid-Funktionale enthalten einen bestimmten Beitrag a (20-30 %) exakten HF Austausch. Dieser zeigt ja das richtige asymptotische Verhalten, und zeigt auch den 'Sprung' bei N. Allerdings nur mit dem Beitrag a. Daher stellen diese nur eine partielle Korrektur dar.

Seit einiger Zeit wird ein etwas anderes Konzept verfolgt. Die XC Energie wird 'gesplittet'. Die sogenannten 'range-seperated' hybrids verwenden für kleine Abstände r ein GGA, und für grosse Abstände den HF Austausch. Wie Gl. 22 zeigt, reicht es nicht, nur ein 1/r Verhalten zu erzwingen, das Potential muss auch noch um einen konstanten Betrag verschoben werden [13]. Dies liegt eben daran, dass die DFT-GGA zu 'flach' sind. Das ϵ_{HOMO} kommt aus der DFT Rechnung, das I muss aus einer separten DFT Rechnung erhalten werden (Δ SCF). Diese Funktionale sind noch in der Testphase, scheinen aber viele der Probleme, zumindest partiell, beheben zu können.

D. Korrelation I: 'static correlation'

Die DFT ist sehr erfolgreich in der Beschreibung der sogenannten dynamischen Korrelationen, d.h. die Korrelationen von Elektronen in bindenden Orbitalen. Daher kann DFT thermochemische Parameter, wie etwa Reaktionsenergien oder Bindungsenergien i.A. mit guter Genauigkeit reproduzieren. Bei Molekülen mit 'medium-range' correlation, wie sie etwa in einfachen Umlagerungsreaktionen auftauchen, hat DFT dann schon mehr Probleme [15]. Das XC Loch ist sehr lokal, und kann die Korrelationen zwischen Elektronen in bindenden Orbitalen mit 'mittlerem' Abstand (1,5-3,5 Å) nicht hinreichend beschreiben. Statische Korrelationen, wie sie etwa bei der Dissoziation von Bindungen auftauchen, werden in der Wellenfunktionstheorie durch mehrere Slaterdeterminanten beschrieben. DFT basiert nun, wie HF, auf einer Determinante, und hat ähnliche Probleme der Dissoziation wie HF, wie aus Abb. 8 ersichtlich. Daher gibt es eine lange Diskussion, ob KS-DFT überhaupt prinzipiell in der Lage ist, statische Korrelation, d.h. Multireferenzprobleme zu beschreiben.

Die Gegenmeinung, die in letzter Zeit gute Argumente für sich behaupten kann betont, dass DFT 'im Prinzip' exakt sei, und es damit nur an der Wahl des entsprechenden Funktionals läge, auch diese Korrelationen zu beschreiben.

Es ist nun möglich, aus einer Dichte die man mit sehr genauen QC Verfahren bestimmen kann, ein Kohn-Sham Potential iterativ zu berechnen. Mit Hilfe eines solchen Potentials konnte gezeigt werden, dass es in der Tat möglich ist, die gesamte Potentialkurve von H2 mit Hilfe von nur einer Slaterdeterminante zu beschreiben. Es gibt allerdings auch andere Beispiele, bei denen eine Determinante nicht auzureichen scheint.[22] Für mehr Details, siehe Koch/Holthausen (S 50 ff).

Allerdings wurde im Fall H2 nur gezeigt, dass KS-DFT prinzipiell in der Lage ist, statische Korrelationen in diesem Fall zu beschreiben, die aktuellen GGA's versagen hier, wie in Abb. 8 gezeigt. RHF ist nicht in der Lage, das richtige Dissoziationslimit zu beschreiben, mit der HF-Determinante sind für grosse Abstände noch 'ionische' Anteile enthalten. Genauso die DFT's (Hybride verschlimmern die Dinge hier, da sie den HF Fehler einführen). Weitao Yang und Mitarbeiter haben hier eine sehr suggestive Interpretation vorgeschlagen.

Sie können zeigen, dass ein exaktes C-Funktional [16] konstant in der Energie für fraktionelle Spinzustände wäre ('constancy condition'), während die GGA's für fraktionelle Spin's eine höhere Energie aufweisen, wie in Abb. 8 zu sehen. Der Fehler in der Energie entspricht



Abbildung 8: Energie vs. Bindungsabstand in H2, aus: Cohen et al [3]

genau dem Fehler beim Bindungsbruch von H2. Dies kann man wie folgt verstehen: Die Dissoziationsenergie is die Differenz zwischen der Dimerenergie und der doppelten Monomerenenergie. Wenn man diese Berechnungen mit DFT durchführt, wird der Dimer keine Spindichte aufweisen, während diese endlich für den Monomer ist. Daher der Energieunterschied in Abb. 8 Statische Korrelation ist immer dann im Spiel, wenn Zustände degeneriert sind (oder 'nahe dran'). Die betrifft den Bindungsbruch, Übergangsmetalle und stark korrelierte Systeme In dieser Perspektive geht es also darum, C-Funktionale zu entwickeln, die diese 'constancy condition' erfüllen.

E. 'Korrelation durch Symmetriebruch': unrestricted DFT (U-DFT)

Ähnlich wie bei HF, kann man für DFT 'unrestricted' Rechnungen durchführen. Dabei wird ein Satz von KS Gleichungen jeweils für die α und β Dichten gelöst.

$$\rho = \rho_{\alpha} + \rho_{\beta} \tag{23}$$

Beim Strecken der Bindung wird R-DFT (restricted DFT) die Symmetrie (Inversion) bewahren, während U-DFT diese Symmetrie ab einem bestimmten Abstand bricht. α und β Orbitale lokalisieren dann an den beiden Atomen, und die Dissoziationsenergie wird richtig brechnet, wie auch in HF. Allerdings beschreibt die Wellenfunktion keinen reinen Spinzustand mehr (Singulett), sondern eine Mischung aus Singulett und Triplett (siehe dazu z.B. Jensen S. 144 ff).

F. Korrelation II: VdW

Die Beschreibung von VdW Komplexen ist sehr aufwendig, da die schwache WW eine hochgenaue quantenchemische Behandlung erfordert. Man denke etwa an das II-stacking von Benzol oder DNA Basen. Diese haben einen Abstand von 3-4 Å, d.h. die Erfordernisse an die Beschreibung der Wellenfunktion sind sehr hoch, man benötigt sehr grosse Basissätze. Empirisch kann man VdW mit der Lennard-Jones Formel beschreiben,

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(24)

Der 12-Term ist repulsiv und resultiert aus der Pauli-Repulsion, ist daher auf HF Nivveau richtig wiedergegeben (diese Repulsion zeigt ein exponentielles Verhalten mit r, der 12-Term ist hier eine Näherung). Der attraktive 6-Term resultiert aus der Korrelation, ist also in HF nicht enthalten. Mit Hilfe der Störungstheorie kann man zeigen, dass die Elektronenkorrelation dafür verantwortlicht ist, und in niedrigster Ordnung resultiert das 1/r⁶ Verhalten. Um diese WW zu beschreiben benötigt man auwendige Methoden, z.B. reicht MP2 nicht dafür aus! Da DFT 'im Prinzip' Elektronenkorrelationen enthält, ist die Frage, wie gut DFT VdW Komplexe beschreiben kann.

DFT hat allerdings Probleme mit beiden Beträgen:

- da E_x nur genähert ist, beschreibt es die Repulsion nicht korrekt. So haben Tests gezeigt, dass das Becke-Funktional 'B' zu repulsiv ist, während LDA, PW91, PBE zu attraktiv sind. LDA bindet Edelgas-Dimere allein schon auf der Basis von E_x , obwohl der Teil abstossend sein sollte. Daher ist das Problem nicht nur E_c , sondern es muss auch ein vernünftiges E_x gefunden werden.
- Wie oben für E_x diskutiert, fällt auch E_c exponentiell mit dem Abstand ab, und zeigt nicht das erwartete $-1/r^6$ Verhalten. Wenn die Dichten der Fragmente keinen Überlapp haben, veschwindet E_c . In diesem Bereich jedoch sollte eine Anziehung vorhanden sein.

In den letzten Jahren wurde daher zu DFT ein empirisches Potential addiert, das die fehlende Anziehung beitragen soll [17],

$$E = E^{DFT} - \sum f(R_{\alpha\beta}) \frac{C_{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^6}$$
(25)

Die $C_{\alpha\beta}$ sind VdW Parameter, die entweder aus experimentellen Daten gewonnen werden können, oder aber auch aus der DFT berechnet werden können. $f(R_{\alpha\beta})$ ist ein Dämpfungsterm, der den Korrelationsterm für kurze Abstände unterdrückt.



Abbildung 9: Dämpfungsterm f(R)

Damit bleibt im Bereich der kovalenten Bindung die DFT Energie unberührt, für grössere Abstände, im Bereich in dem der Dichteüberlapp und damit auch E_c verschwindet, wird der Korrelationsterm empirisch angefügt.

Die Ergebnisse sind erstaunlich gut: während die meisten VdW Komplexe von DFT als ungebunden beschreiben werden, können nun sowohl die Bindungsgeometrien (Abstände) als auch die Energien mit sehr guter Genauigkeit wiedergegeben werden. Grosse Systeme sollten daher nicht ohne die explizite Einbeziehung der VdW Korrektur beschrieben werden [17–19].

- [1] J. PERDEW, R. PARR, M. LEVY, and J. BALDUZ, Phys. Rev. Lett. 49, 1691 (1982).
- [2] Y. Zhang and W. Yang, Theor Chem Acc 103, 346 (2000).
- [3] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, and W. Yang, Science **321**, 792 (2008).
- [4] A. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, Phys. Rev. B 77, 115123 (2008).
- [5] D. Tozer and N. Handy, J Chem Phys **108**, 2545 (1998).
- [6] J. Perdew and A. ZUNGER, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [7] O. Vydrov and G. Scuseria, J Chem Phys **121**, 8187 (2004).
- [8] P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, and W. Yang, J Chem Phys 125, 201102 (2006).
- [9] Y. A. Mantz, F. L. Gervasio, T. Laino, and M. Parrinello, J. Phys. Chem. A 111, 105 (2007).
- [10] Y. Zhang and W. Yang, J Chem Phys **109**, 2604 (1998).
- [11] B. JOHNSON, C. GONZALES, P. GILL, and J. POPLE, Chem Phys Lett 221, 100 (1994).
- [12] P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, and W. Yang, Phys. Rev. Lett. 100, 146401 (2008).
- [13] D. Tozer and N. Handy, J Chem Phys 109, 10180 (1998).
- [14] M. Casida and D. Salahub, J Chem Phys **113**, 8918 (2000).
- [15] S. Grimme, Angew Chem Int Edit **45**, 4460 (2006).
- [16] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, and W. Yang, J Chem Phys 129, 121104 (2008).
- [17] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras, J Chem Phys 114, 5149 (2001).
- [18] S. Grimme, J Comput Chem **25**, 1463 (2004).
- [19] S. Grimme, J Comput Chem 27, 1787 (2006).
- [20] E. Baerends, Theor Chem Acc 103, 265 (2000).
- [21] Für eine Diskussion der Mehrelektronen SI, siehe [8]
- [22] Der Hintergrund ist dieser: es ist nicht garantiert, dass man für jede nicht-degenerierte Dichte ein nicht-degenertiers KS System finden kann, d.h. dass man ein KS-Potential finden kann, für das man eine Dichte aus KS Orbitalen mit ganzzahligen Bestzungszahlen aufbauen kann. Es können durchaus fraktienelle Besetzungszahlen auftauchen, d.h. man muss das System als Ensemble (statistische Mischung mehrer Determinaten) beschreiben. Das kommt dem Multireferenzgedanken sehr nahe. [20]