

Was ist Dichtefunktionaltheorie?

**Vortrag im Rahmen des Seminars
zum physikalisch-chemischen
Fortgeschrittenenpraktikum**

**Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe**

**Matthias Ernst
Betreuer: A. Daniel Boese**

Mittwoch, 5.12.2007

Inhalt

- 1. Einführung: Was ist Dichtefunktionaltheorie?**
 - a) Funktional
 - b) Dichte
 - c) Elektronendichte - wozu?
- 2. Grundlagen: Wie sieht Dichtefunktionaltheorie aus?**
 - a) Die Hohenberg-Kohn-Theoreme
 - b) Thomas-Fermi-Modell, Erweiterungen, Ergebnisse
 - c) Kohn-Sham-Gleichungen
 - d) Funktionale
- 3. Ergebnisse: Was leistet Dichtefunktionaltheorie?**
 - a) Leistung
 - b) Vor- und Nachteile von DFT
 - c) Resumé
- 4. Literatur**

a) Funktional

Funktional: "Funktion mit Funktion als Argument"

- bekannt:

Funktion $f(x)$ ordnet der Zahl x die Zahl $y=f(x)$ zu

$$x \xrightarrow{f(x)} y$$

- neu (?):

Funktional $F[f]$ ordnet der Funktion f die Zahl $y=F[f]$ zu

$$f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y$$

Beispiele:

→ Integral $F[f] = \int_a^b f(x) dx$

→ Erwartungswert eines Operators, z.B. von \hat{H} :

$$E[\Psi] = \langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \dots \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

(für normierte Wellenfunktion Ψ)

b) Dichte (Elektronendichte)

- *Wahrscheinlichkeitsdichte*, ein El. in dr_1 anzutreffen
- definiert als

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$$

mit N: Anzahl der Elektronen im System
 r_i : räumliche Koordinaten des i-ten Elektrons
 x_i : Raum- und Spinkoordinaten

- Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges Elektron mit beliebigem Spin im Volumenelement dr_1 zu finden
- Eigenschaften:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$$

c) Elektronendichte - wozu?

- „klassischer“ (wellenbasierter) Ansatz:
Hamilton-Operator aufstellen,
Schrödingergleichung lösen
=> Ψ , daraus Grundzustandsenergie, Frequenzen,...
- Hamilton-Operator für ein N-Elektronen System
mit M Kernen in der BO-Näherung:

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}}_{\hat{V}_{Ne} = \hat{V}_{ext}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{ee}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}$$

- exakte Lösung für mehr als 1 Elektron nicht möglich
- 3N Orts- und N Spinkoordinaten benötigt
=> Berechnung sehr aufwendig, für große System
fast unmöglich

c) Elektronendichte - wozu?

- Aber:
Hamilton-Operator beinhaltet nur Terme, die von einem (T_e, V_{ext}) oder zwei (V_{ee}) Elektronen abhängen
- Benötige Angaben, um H aufzustellen: N, R_A, Z_a
- All diese Information ist in $\rho(\vec{r})$ enthalten:
 - Cusps an den Stellen der Kerne
 - Ladung der Kerne über Cusps bestimmbar (Kato)
 - Gesamtelektronenzahl N über Integral:
$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$$
 - nur “Handwaving-argument”, Beweis durch Hohenberg und Kohn
- ρ ist eine Observable (also experimentell messbar!)

a) Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

I. Das externe Potential V_{ext} ist bis auf eine Konstante ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte ρ_0 . Dies gilt damit auch für die Wellenfunktion.

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$$

Damit ist auch jede Observable ein Funktional von ρ_0 , insbesondere die Grundzustandsenergie:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0] + \underbrace{E_{\text{ext}}[\rho_0]}_{\int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r}}$$

Aufspaltung der Energie:

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{\int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r}}_{\text{systemabhängig}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{\text{ee}}[\rho_0]}_{F_{\text{HK}}[\rho], \text{systemunabhängig}} = \int \rho_0(\vec{r}) V_{\text{ext}} d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0]$$

a) Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

II. Variationsprinzip für die Dichte

- Analog der Wellenfunktion kann auch die Grundzustandsdichte nach dem Variationsprinzip bestimmt werden:

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{ext}}[\tilde{\rho}] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}]$$

- Beweis über Variationsprinzip für Wellenfunktionen:
Gegeben sei "Test"dichte

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \tilde{\Psi}$$

Damit ist $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle$

b) Thomas-Fermi-Modell

Annahmen:

- Homogenes Elektronengas (konstantes ρ)
- Elektronen wechselwirken nicht miteinander
- Behandlung von T mittels Teilchen im Kasten ([6], [2]):

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{F}} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}, \quad C_{\text{F}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

- klassische Behandlung der Potentiale V_{ee} und V_{ext} :

$$E_{\text{TF}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]$$

$$= C_{\text{F}} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}_{J[\rho]}$$

Probleme:

- Elektronendichte am Kern unendlich
- Keine Schalenstruktur der Elektronendichte
- Keine Bindung zwischen Atomen

b) Erweiterungen

- **Austauschsterm** für Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Elektronen (Dirac):

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] - K_D[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] - K_D[\rho]$$

→ keine wesentliche Verbesserung

- skalierbare **Gradientenkorrektur** für T (Weizsäcker):

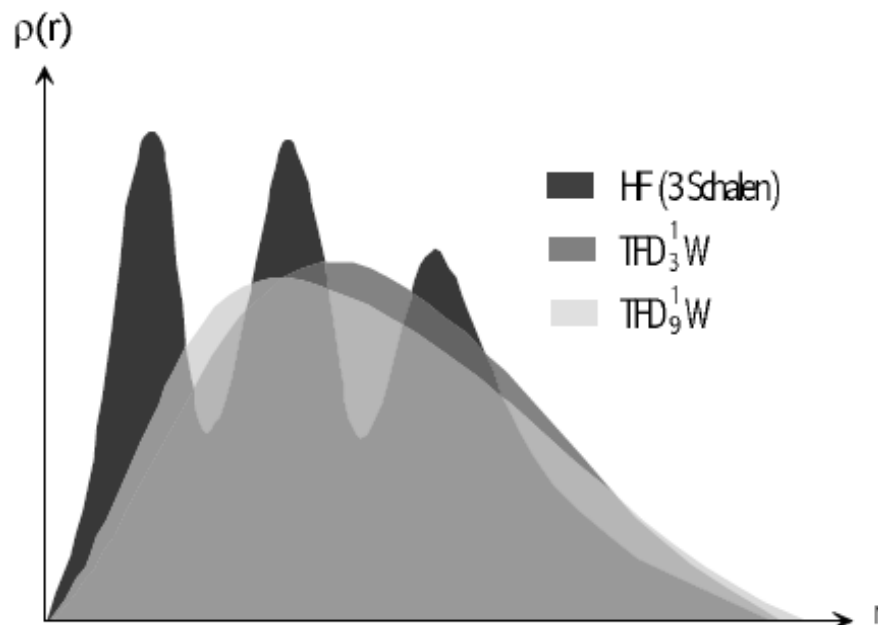
$$T_W[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})}$$

$$E_{\text{TFD}\lambda W}[\rho] = E_{\text{TFD}}[\rho] - \lambda T_W[\rho]$$

→ teilweise Verbesserung

b) Thomas-Fermi-Modell - Ergebnisse

Auftragung von $\rho(r)$
über r für Argon:



Atomenergien für Edelgase [in H]:

[6], [2]

	TF	TFD	TFD $\frac{1}{9}$ W	TFD $\frac{1}{5}$ W	TFDW	HF
Ne	-165,61	-176,3	-139,91	-128,83	-86,43	-128,55
Ar	-652,72	-680,7	-561,98	-524,91	-378,51	-526,82
Kr	-3289,50	-3377,9	-2898,54	-2745,60	-2132,19	-2752,05
Xe	-8472,46	-8646,1	-7563,13	-7213,92	-5828,96	-7232,13

c) Die Kohn-Sham-Gleichungen

Praktische Umsetzung:

- Wie findet man $F_{\text{HK}}[\rho]$?
- Problem bei TF(D): Beschreibung von T (kin. Energie)
- Idee:
Referenzsystem gleicher Elektronendichte aus nicht-wechselwirkenden Elektronen in Einteilchenorbitalen ϕ_i in effektivem Potential V_S

- Ansatz für ϕ_i : Slaterdeterminante

- Damit ist die Elektronendichte:

$$\rho_0(\vec{r}) \equiv \rho_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

- und die kinetische Energie: $T_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$

c) Die Kohn-Sham-Gleichungen

- Energieterm aufteilen:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] = \underbrace{T_S[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho]}_{\text{bekannt (Ref.system)}} + \underbrace{J[\rho]}_{\text{bekannt}} + \underbrace{E_{\text{xc}}[\rho]}_{?}$$

- E_{xc} : „Austausch-Korrelationsenergie“
- ϕ_i : Lösung der „Eigenwertgleichung“

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \right)}_{\hat{f}^{\text{KS}}/\hat{h}^{\text{KS}}} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

wobei

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \underbrace{V_{\text{xc}}(\vec{r}_i)}_{\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho}}$$

- bisher noch keine Näherungen!
- aber: E_{xc} ist exakt nicht bekannt

→ Näherungen für das unbekannte Funktional E_{xc}

d) Funktionale

L(S)DA: Local (Spin) Density Approximation

- LDA:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

- LSD: α - und β -Spin haben unterschiedliche Dichten

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}$$

- ε wird aufgeteilt: $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$
- ε_c wird an Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen gefittet
- Bsp: Vosko, Wilk, Nusair, 1980 (VWN80),
Perdew, Wang, 1992 (PW92)

d) Funktionale

GGA: Generalized Gradient Approximation

- zusätzliche Abhängigkeit vom Gradienten der Dichte

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r}$$

- Bsp.: B86_x, P86_c, PW91_c, LYP_c, PBE

Hybridfunktionale

- Mischung von DFT- und (“exaktem”) HF-Austausch
- Parameter an exp. Daten gefittet
- Bsp: B3LYP (Becke-3-Parameter-Lee, Yang, Parr)

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSD} + aE_{xc}^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSD}$$

a) Leistung

3. Ergebnisse

	HF	SVWN	BP86	PBE	TPSS	B3LYP	Exp.	
F_2	r_{F-F} [Å]	1,33	1,38	1,41	1,41	1,42	1,40	1,41
	ν [cm ⁻¹]	1222	1064	987	989	n.i.	1039	923
	E [kcal/mol]	-31,6	79,0	52,0	54,3	48,3	37,7	38,4
N_2	r_{N-N} [Å]	1,07	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09	1,10
	ν [cm ⁻¹]	2735	2403	2350	2352	n.i.	2452	2360
	E [kcal/mol]	117,2	263,3	234,3	239,9	227,7	224,3	228,4

*Bindungslängen, -energien und Schwingungsfrequenzen kleiner Moleküle
(eigene Rechnung, Turbomole, Basissätze: F_2 : SVP, N_2 : TZVPP)*

*Die kursiven Werte wurden ohne Nullpunktsschwingungsenergie berechnet
(Schwingungsfrequenzen für TPSS noch nicht implementiert)*

a) Leistung

3. Ergebnisse

	BP86	PBE	B3LYP	BMK
Mittlerer Fehler	-57,6	-54,0	-2,7	27,3
Mittlerer absoluter Fehler	58,9	55,9	21,6	31,7
Mittlerer quadratischer Fehler	79,1	75,0	30,8	45,9

Fehler bei Berechnung von Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} , aus [3]

	BP86	PBE	B3LYP	BMK
Alle Systeme (404) ^{a)}	21,2	18,9	7,7	5,6
Übergangszustände (24) ^{a)}	10,1	10,3	5,0	2,0
Reaktionsenergien (62) ^{a)}	5,0	5,3	4,4	3,7
Ionisierungspotentiale (80) ^{b)}	0,23	0,24	0,23	0,24
Elektronenaffinitäten (52) ^{b)}	0,22	0,19	0,16	0,19

Mittlere quadratische Fehler ausgewählter Funktionale, ^{a)} in kcal/mol, ^{b)} in eV, aus [3]

b) Vor- und Nachteile von DFT

Vorteile:

- Verlässliche Molekülgeometrien
- Mit entspr. Funktionalen gute Werte für Energien (2-3kcal/mol)
- auf ganzes PSE anwendbar (ggf. relativistische Korrekturen)
- vielseitig einsetzbar (Festkörper, Oberflächen, Lösungen...)
- „Black-Box-Methode“
- Auch für „größere“ Moleküle (bis ca. 200 Atome) geeignet

Nachteile/Probleme bei der Beschreibung von:

- van-der-Waals-Wechselwirkungen
- Aktivierungsenergien (z.T. überhaupt nicht gefunden)
- Halbleitern
- angeregten Zuständen
- Charge-Transfer-Komplexen
- nicht ein Funktional für alle Arten von Rechnungen einsetzbar
- „Black-Box-Methode“
- nicht systematisch verbesserbar

c) Resumé

DFT-Rechnungen ermöglichen es, *molekulare Eigenschaften* kleiner bis mittelgroßer Systeme mit *hinreichender Genauigkeit* in *akzeptabler Zeit* zu berechnen.

Es gibt jedoch (noch) kein universell einsetzbares Funktional, das immer gut Ergebnisse liefert.

Und:

Die Ergebnisse bedürfen infolgedessen einer kritischen Interpretation!

Verwendete Literatur

- [1] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [2] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1. Aufl., Oxford University Press, New York, **1989**.
- [3] A.D. Boese, J.M.L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3405.
- [4] M.M. Quintal, A. Karton, M.A. Iron, A.D. Boese, J.M.L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 709.
- [5] A.D. Boese, *DFG-Antrag 2007*, noch nicht eingereicht
- [6] S. Grimm, I. Frank, *Dichtefunktionaltheorie und Moleküldynamik*, Vorlesungsskript, LMU München, **2001/02**.
- [7] W. Kohn, *Electronic structure of matter – wave functions and density functionals*, Nobelpreisvortrag, **1999**.

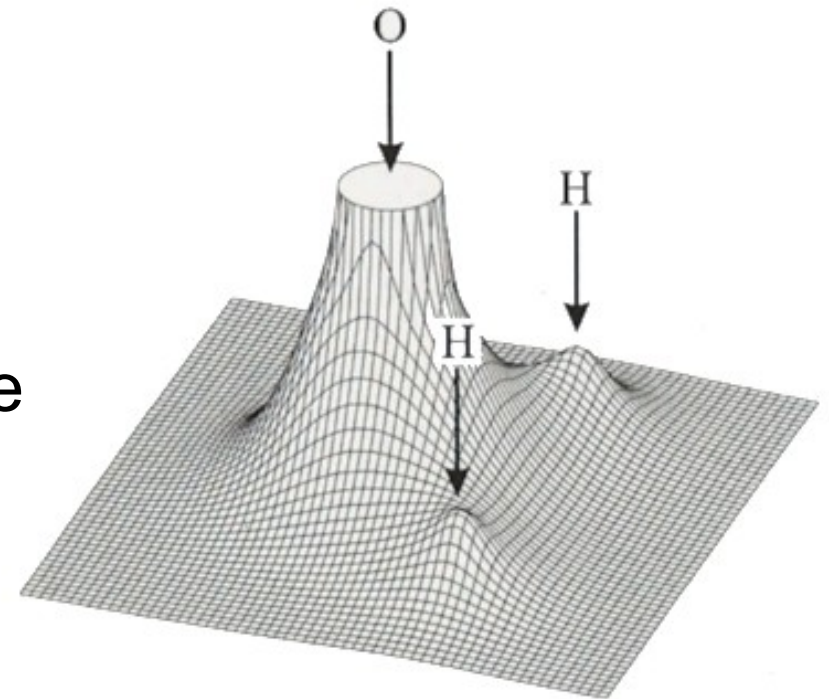
Cusp-Bedingung nach Kato

(Kato's cusp condition)

=> Bestimmung der Ladung eines Atomkerns bei Z_A
über die Form des Cusps aus der Elektronendichte:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$$

mit $\bar{\rho}(\vec{r})$: sphärisch
gemittelte Elektronendichte



Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Beweis von I.

- Idee: Widerspruchsbeweis (reductio ad absurdum)
- Annahme: unterschiedliche Potentiale V_{ext} und V'_{ext} die aber dieselben Elektronendichte ρ liefern

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}}, E_0 = \langle \hat{H} \rangle \quad \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}}, E'_0 = \langle \hat{H}' \rangle$$

Offensichtlich gilt: $E_0 \neq E'_0$

- Nach dem Variationsprinzip gilt auch:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \underbrace{\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle}_{E'_0} + \underbrace{\langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle}_{\langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{T} - \hat{V}_{\text{ee}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle}$$
$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}})$$

- und analog $E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}})$
- Addition: $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$

Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Levy Constrained Search

- Minimierung nach dem Variationsprinzip:

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle$$

- Aufteilen der Minimierung in 2 Schritte:
 - Erst über alle Ψ , die ρ liefern
 - Dann über alle ρ , die N liefern

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \right)$$

V_{ext} hängt nur von der Dichte, nicht von der WF ab:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}} d\vec{r} \right)$$

$$= \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{\text{ext}} d\vec{r} \right)$$

F: universelles
Funktional