

Einleitung und Motivation

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat seit den grundlegenden Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham [1, 2] ein weites Feld neuer Anwendungen, anfangs in der Physik, später durch die Entwicklung der Gradientenkorrekturen von Becke [3, 4] auch zunehmend in der Chemie, eröffnet. Durch die rasante Steigerung der Rechenleistung der Computer in den letzten Jahren und Jahrzehnten und durch eine Reihe effizienter Methoden und Näherungen der Theorie, haben sich die Möglichkeiten der Computational Chemistry (CC) und der Computational Physics (CP) enorm erweitert und sie zu einem dritten Standbein neben Theorie und Experiment gemacht.

Motivation und Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendbarkeit der Dichtefunktionaltheorie auf große Systeme zu verbessern, und die Möglichkeiten der Methode und der rechnergestützten Untersuchung physikalischer und chemischer Eigenschaften zu erweitern. Während numerische Methoden in der theoretischen Physik und Chemie gang und gebe sind - viele Zweige der Theorie regelrecht davon abhängen - setzt sich am anderen Ende des Spektrums wissenschaftlicher Arbeit bei vielen Experimentatoren erst langsam die Erkenntnis durch, dass die Werkzeuge der CP und CC eine große Hilfe sein können. Einen besonders großen Einfluß auf diese Entwicklung hat die Dichtefunktionaltheorie in den letzten 15 Jahren in der Chemie genommen.

Die Entwicklung der Funktionale begann mit der lokalen Dichteapproximation (Local Density Approximation, LDA) für den Austausch von Slater 1950 und für die Korrelation von Wigner 1934 [5, 6], und hat seither eine kaum zu überblickende Zahl an Funktionalen hervorgebracht.

Die größte Herausforderung der Dichtefunktionaltheorie stellt die Tatsache dar, dass keine mathematisch fundierte Methode existiert, Funktionale schrittweise zu verbessern. Korrekturen zu bestehenden Funktionalen können nicht systematisch hergeleitet werden. John Perdew hat eine physikalisch motivierte „Leiter“ formuliert, die eine Reihenfolge der Qualität von Funktionalen anhand physikalischer Eigenschaften aufzeigt:

Funktional hängt ab von:

1. lokaler Dichte: LDA

2. zusätzlich vom Gradienten der Dichte: GGA
3. zusätzlich von der kinetischen Energiedichte: meta-GGA
4. zusätzlich von den besetzten Orbitalen wie etwa von dem exakten Austausch
5. zusätzlich von den unbesetzten Orbitalen (und somit von allen Orbitalen an allen Punkten im Raum): beispielsweise Random Phase Approximation (RPA)

Die Entwicklung geht dabei von lokalisierten zu nicht-lokalisierten Dichten, aber auch zu höheren Rechenzeiten und größerer Genauigkeit.

meta-GGAs sind seit kurzem, insbesondere durch das ohne empirische Parameter auskommende TPSS [7], verfügbar. Hybridfunktionale wie B3-LYP, die eine Beimischung des exakten Hartree-Fock (HF) Austausches beinhalten, kann man als Mischung der 2. mit der 4. Stufe von Perdew's „Leiter“ ansehen. Sie liefern im Mittel ähnlich gute Ergebnisse wie meta-GGAs, wie zahlreiche Vergleiche in der Literatur zeigen, benötigen aber ein mehrfaches an Rechenzeit. B3-LYP ist zur Zeit das meistbenutzte und weitverbreitetste Funktional in der Quantenchemie.

Die ursprüngliche Aufteilung des Hamiltonians des Kohn-Sham Formalismus richtete sich nach dem Vorhandensein des expliziten Ausdruck der Elektronendichte. Terme, die die Dichte direkt beinhalteten, wurden in der gleichen Form wie bisher in der Fock bzw. Hartree-Fock Theorie beibehalten (kinetische Energie, Wechselwirkung mit den Kernen und Hartree-Term). Der Austausch und die Elektronenkorrelation wurden durch das Austausch-Korrelations-Funktional beschrieben, auch weil es keine Möglichkeit gab, diese direkt durch die Dichte auszudrücken.

Es gibt inzwischen aber Hinweise darauf, dass der exakte Austausch mit Kohn-Sham Orbitalen die Selbstwechselwirkung des Hartree-Terms auch in der Dichtefunktionaltheorie korrigiert [8], so dass dieser Term den exakten Austausch darstellt, und dafür prinzipiell keine Approximationen mehr nötig wären.

Natürgemäß gilt das nicht für die Korrelation - und hier macht sich eine der grundlegenden Eigenschaften der bisherigen Funktionale (negativ) bemerkbar: Austausch- und Korrelationsterme haben teilweise asymptotische Verhalten, die denen des exakten Funktionals widersprechen. Lediglich die Kombination aller Terme führt zu einer intrinsischen Fehlerkorrektur mit dem Resultat erstaunlich guter Ergebnisse für sehr viele physikalische Eigenschaften wie Energien und Geometrien sowohl des Grundzustandes als auch angeregter Zustände [9]. Dies gilt insbesondere für Hybridfunktionale, die auch zweite Ableitungen erstaunlich gut beschreiben (beispielsweise NMR Verschiebungen bei Übergangsmetallen [10, 11]).

Hybridfunktionale und Funktionale mit vollem exaktem Austausch haben gegenüber GGAs und meta-GGAs den Nachteil eines erheblich größeren Rechenaufwands. GGAs mit RI-J Näherung inklusive Multipolentwicklung sind sowohl

von der Skalierung als auch von dem Vorfaktor her gegenüber den Funktionalen mit HF-Austausch eine Größenordnung effizienter. Insbesondere für Anwendungen, die Systeme in Nanometer-Bereich untersuchen, und für Proteine und deren aktive Zentren, ist DFT geeignet bzw. die einzig anwendbare nicht voll empirische Methode.

Sowohl für die weitere Entwicklung der DFT als auch für eine Reihe von Eigenschaften, die mit Hybridfunktionalen genauere Ergebnisse liefern als GGAs, ist die effiziente Berechnung des HF-Austausches eine grundlegende Voraussetzung.

Der in dieser Arbeit behandelte Ansatz, das Potential zur Berechnung des HF-Austausches zu dämpfen, um langreichweitige Wechselwirkungen zu unterdrücken, kann als Grundlage sowohl für effiziente Anwendungen von Hybridfunktionalen als auch für weitere Entwicklungen von Funktionalen der 4. Stufe von Perdew's Leiter dienen.

Der Aufbau dieser Arbeit ist wie folgt:

Im ersten Kapitel werden kurz die Grundlagen wiedergegeben, es sind dies Hartree–Fock und Dichtefunktionaltheorie. Weiterhin werden die Typen von Funktionalen beschrieben, insbesondere jene, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben.

Kapitel 2 stellt den Ansatz des gedämpften Potentials vor und zeigt, wie mit effizienten analytischen Integralroutinen der exakte Austausch näherungsweise berechnet werden kann. Außerdem wird gezeigt, wie durch Ausnutzung bestimmter Eigenschaften die Berechnung der Coulombenergie durch die RI-J Näherung effizienter gemacht werden kann, ohne Genauigkeit einzubüßen.

Kapitel 3 enthält ausführliche Testrechnungen des gedämpften Austauschpotentials, um die Eignung für Energie- und Strukturberechnungen zu testen.

In Kapitel 4 werden Berechnungen der Nitrogenase als eine der Anwendungen, für die die Dichtefunktionaltheorie prädestiniert ist, vorgestellt.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Einheiten

Soweit nicht anders angegeben werden in dieser Arbeit atomare Einheiten (a.u.) verwendet.

Fundamentale Größen sind dabei die Elektronenmasse m_e ($= 1$ a.u.), die Elektronenladung e ($= 1$ a.u.), das Plancksche Wirkungsquantum \hbar ($= 1$ a.u.) und die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 ($4\pi\epsilon_0 = 1$ a.u.)

Abgeleitete Größen sind die Energie (1 a.u. = 1 Hartree = $4.3597 \cdot 10^{-18}$ J = 27.211 eV = 2625.5 kJ/mol), die Länge (1 a.u. = 1 a₀ = $52.9177 \cdot 10^{-12}$ m) und die Lichtgeschwindigkeit ($c = \alpha = 137.036$ a.u.).

1.2 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator H eines Systems von Kernen und Elektronen besteht aus der Summe der Terme für die kinetische Energie der Kerne (T_N) und die der Elektronen (T_e), aus der anziehenden Coulomb Wechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen (V_{Ne}), und aus den repulsiven Wechselwirkung der Kerne untereinander (V_{NN}) und der Elektronen untereinander (V_{ee}):

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$$

Durch den Unterschied der Massen ist es sinnvoll, die Kerne in einem mittleren Feld der Elektronen zu betrachten, während der Hamiltonoperator der Elektronenbewegung die Kernkoordinaten nur parametrisch, d.h. als Konstanten, enthält.

Die adiabatische oder Born-Oppenheimer Näherung besteht darin, die Wellenfunktion als Produkt der Elektronen-Wellenfunktion $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ und der Kern-Wellenfunktion $\Psi_N(\vec{R}_j)$ zu schreiben. Entsprechend kann der Hamiltonoperator aufgeteilt werden in

$$H = H_e + H_N.$$

Bei diesem Ansatz wird die Elektronen-Phononen Wechselwirkung vernachlässigt. Durch Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ist es möglich, die Bewegung der Kerne im Potential der Elektronen zu betrachten, um so beispielsweise Minimum-Strukturen, Rotations- und Schwingungsspektren zu bestimmen. Dies ist eine etablierte und vielfach angewandte Methode, die hier nicht weiter erörtert werden soll.

Die Lösung der Schrödingergleichung des elektronischen Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} H_e &= T_e + V_{Ne} + V_{ee} \\ H_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

stellt die größere Herausforderung dar und läßt sich nur durch eine Reihe von Approximationen bestimmen - abgesehen vom zwei-Teilchen Problem des Wasserstoffatoms.

Da in dieser Arbeit der Hartree-Fock (HF) Austausch für Dichtefunktionalmethoden (DFT) benutzt und modifiziert wird, soll hier kurz auf beide Näherungsmethoden (HF und DFT) eingegangen werden.

1.3 Hartree-Fock

Eine ausführliche Beschreibung und Herleitung der Hartree-Fock Näherung findet man in den Lehrbüchern [12–14], so dass hier nur eine kurze Einführung angegeben werden soll.

Setzt man als Wellenfunktion Ψ_0 eine einzelne antisymmetrische Slater-Determinante von Einteilchen-Spinorbitalen χ ein, erhält man

$$|\Psi_0\rangle = \det(\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N) \quad (1.2)$$

mit N als Zahl der Orbitale und dem Eigenwert

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle. \quad (1.3)$$

Die Energie ist dabei ein Funktional der Wellenfunktion, so dass die Variation der Spinorbitale χ_i unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der χ_i

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.4)$$

zu den Hartree-Fock Gleichungen führt:

$$\hat{f}|\chi_i\rangle = \epsilon_i|\chi_i\rangle \quad (1.5)$$

mit dem Einteilchen Fockoperator

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1), \quad (1.6)$$

der kinetischen Energie des Elektrons 1 und dem Potential der Kerne am Ort von Elektron 1

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (1.7)$$

dem Coulomb oder Hartree Operator

$$\hat{J}_j(1) = \int d\vec{r}_2 \frac{|\chi_j(2)|^2}{r_{12}} \quad (1.8)$$

und dem Austausch Operator

$$\hat{K}_j(1)|\chi_i(1)\rangle = \int d\vec{r}_2 \frac{\chi_j^*(2)\chi_i(2)}{r_{12}} |\chi_j(1)\rangle. \quad (1.9)$$

Als $|\chi_i\rangle$ wurden dabei die kanonischen Orbitale gewählt, d.h. diejenigen Orbitale, die die Fockmatrix diagonalisieren:

$$\langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle = \varepsilon_i \delta_{ij}. \quad (1.10)$$

Dies kann durch eine unitäre Transformation U erreicht werden, da der Fockoperator hermitesch ist und die Energie und die Orthonormalität dadurch invariant gegenüber unitären Transformationen sind. Die Spinorbitale werden Molekülorbitale (MO) genannt.

Durch das Variationsprinzip ist sichergestellt, dass für jede beliebige Wellenfunktion Ψ gilt:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (1.11)$$

mit der exakten Hartree-Fock Grundzustandsenergie E_0 .

Die HF-Gleichungen beschreiben also ein Teilchen in einem effektiven Potential:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{eff}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.12)$$

mit dem effektiven Potential

$$v^{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v^X. \quad (1.13)$$

und dem Austauschpotential v^X .

SCF

Um zu einer Lösung der Hartree–Fock Gleichungen für Moleküle zu kommen, müssen die MOs durch eine Basis beschrieben werden. Üblicherweise werden dazu N Basisfunktionen, die an den Atomkernen zentriert sind, benutzt: LCAO Ansatz (linear combination of atomic orbitals)

$$|\chi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} |\phi_\mu\rangle. \quad (1.14)$$

Der Einfachheit halber wurde hier der Spinindex weggelassen. Die Spinorbitale sollen die gleiche Ortswellenfunktion haben, so dass jedes χ_i zwei Elektronen beschreibt. Dieser als RHF (restricted Hartree–Fock) bezeichnete Ansatz lässt sich natürlich nur bei gerader Elektronenzahl realisieren. Gleichung (1.6) wird dadurch modifiziert, dass $\hat{J}_j(1)$ mit einem Faktor 2 multipliziert wird.

Eine vollständige Basis würde die MOs exakt beschreiben, man ist für die eigentliche Berechnung jedoch auf eine endliche Basis beschränkt. Die Energie, die aus HF für eine vollständige Basis folgt, wird als Basissatzlimit bezeichnet und stellt das optimale Ergebnis der Näherung dar. Durch (1.11) führt eine (sinnvolle) Vergrößerung der Basis zu einer besseren Energie. Dies sei hier nur erwähnt, weil das Basissatzlimit in der Dichtefunktionaltheorie, wie sie für Anwendungen benutzt wird, nicht diese Eigenschaft besitzt, man dort also durch eine größere Basis nicht automatisch bessere Energien erhält, die der tatsächlichen Grundzustandsenergie näher ist.

Setzt man den Ansatz (1.14) in die Hartree–Fock Gleichungen ein, multipliziert von links mit der Basisfunktion ϕ_μ , erhält man mit der Fockmatrix \mathbf{F}

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \hat{f} | \phi_\nu \rangle \quad (1.15)$$

statt einer Integral/Differential-Gleichung eine Eigenwertgleichung für die Fockmatrix \mathbf{F} , die sog. Roothaan Gleichung:

$$\sum_{\nu}^N F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu}^N S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (1.16)$$

mit der Überlappungsmatrix \mathbf{S} , die für den allgemeinen Fall von nicht-orthogonalen Basisfunktionen auftritt

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle.$$

N bezeichnet hier die Zahl der Basisfunktionen und damit auch der Molekülorbitale. Die Eigenwertmatrix ϵ ist dabei im kanonischen Fall eine Diagonalmatrix der Orbitalenergien ϵ_i .

Setzt man den LCAO Ansatz (1.14) in die Definition der Dichte $\rho(\vec{r})$ ein, erhält man einen Ausdruck für die Dichtematrix \mathbf{D} im RHF Fall: