

Dichtefunktionaltheorie

Jürg Hutter
Physikalisch Chemisches Institut
Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190
8057 Zürich, Schweiz
`hutter@pci.unizh.ch`

16. Mai 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	3
1.1	Hohenberg–Kohn Theoreme (1964)	3
1.2	Kohn–Sham Theorie (1965)	5
2	Austausch- und Korrelationsenergie	8
2.1	Dichteoperatoren	8
2.2	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	10
2.3	Ein-Determinanten-Wellenfunktion	11
2.4	Austausch- und Korrelationsenergie in der Kohn–Sham Methode	13
3	Austausch- und Korrelationsfunktionale	15
3.1	Die Lokale-Dichte-Approximation	15
3.2	Gradientenkorrekturen	17
3.2.1	Austauschfunktional von Becke (1988)	18
3.2.2	Korrelationsfunktionale von Perdew et al.	18
3.2.3	Lee-Yang-Parr (LYP) Korrelations-Funktional (1988)	18
3.3	Hybridfunktionale	19
3.4	Basissätze	20
3.5	Modellrechnungen	21
4	Dichtefunktionalprogramme	21
4.1	Coulombintegrale	22
4.1.1	Die RI-Methode	22
4.1.2	Lokale Approximation der Dichte	24
4.2	Numerische Integration	24
4.2.1	Voronoi Polyeder	25
4.2.2	Radiale Integration	27
4.2.3	Winkel Integration	28
5	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	29
5.1	Grundlagen	29
5.2	Störungstheorie	30
5.3	Anregungsenergien	33
6	Literatur	35

1 Grundlagen

Im folgenden betrachten wir N -Elektron-Systeme in der Born–Oppenheimer Näherung. Das System sei beschrieben durch einen Hamilton-Operator \hat{H}

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} \text{ ,}$$

wobei \hat{T} der Operator der kinetischen Energie, \hat{V}_{ee} die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und \hat{V}_{ext} das externe Potential ist.

1.1 Hohenberg–Kohn Theoreme (1964)

Theorem 1

Das externe Potential \hat{V}_{ext} ist, bis auf eine triviale Konstante, eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ bestimmt.

Beweis:

Annahme: Es gibt zwei Potentiale \hat{V} und \hat{V}' die mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ kompatibel sind.

$$\begin{aligned} 1) \quad & \rho \longrightarrow \hat{V} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \Psi \\ 2) \quad & \rho \longrightarrow \hat{V}' \longrightarrow \hat{H}' \longrightarrow \Psi' \end{aligned}$$

Mit dem Variationsprinzip für Wellenfunktionen gilt dann

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho(r) \left(\hat{V}(r) - \hat{V}'(r) \right) dr \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r) \left(\hat{V}(r) - \hat{V}'(r) \right) dr \text{ .} \end{aligned}$$

Wir haben jeweils $|\Psi\rangle$ und $|\Psi'\rangle$ als Versuchsfunktion mit \hat{H}' und \hat{H} und das Variationsprinzip verwendet. Nach Addition der beiden Gleichungen erhalten wir den Widerspruch

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0' \text{ ,}$$

und damit ist unsere Annahme zu beginn widerlegt. Da wir das Variationsprinzip verwendet haben gilt dieser Beweis nur für den Grundzustand.

Totale Energie

$$E_0 = E_V(\rho_0) = T[\rho_0] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho_0(r)dr + J[\rho_0] + E_{\text{NC}}[\rho_0]$$

Klassische Coulomb-Energie:

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

Kinetische Energie: $T[\rho_0]$

Nicht-Klassische Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie: $E_{\text{NC}}[\rho_0]$

Da nur V_{ext} vom System direkt abhängt, können wir schreiben:

$$E_0 = \int V_{\text{ext}}(r)\rho_0(r)dr + F_{\text{HK}}[\rho_0]$$

wobei F_{HK} ein universelles Funktional der Elektronendichte ist:

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho] .$$

Theorem 2:

Für eine Versuchsdichte $\tilde{\rho}(r)$, mit den Eigenschaften $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ und $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ (Anzahl Elektronen) gilt immer $E_0 \leq E_V(\tilde{\rho})$.

Beweis:

$$\tilde{\rho} \xrightarrow{HK1} V' \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \Psi'$$

Wir benützen $|\Psi'\rangle$ als Versuchsfunktion mit dem Hamilton-Operator \hat{H} . Es gilt (Variationsprinzip):

$$E_0 \leq \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E_V[\tilde{\rho}]$$

und somit

$$E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}] .$$

Dieser Beweis beruht auf der Annahme, dass $\tilde{\rho} \rightarrow V'$ gültig ist. Aber nicht alle $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ mit $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ besitzen ein korrespondierendes Potential. Die Menge aller Dichten mit korrespondierendem Potential werden v-darstellbar genannt.

Das Variationsprinzip

$$E_0 = \text{Min}_{\tilde{\rho}}\{E_V[\tilde{\rho}]\}$$

ist nur für v-darstellbare Dichten $\tilde{\rho}$ gültig.

Der Beweis kann auch für N-darstellbare Dichten geführt werden (Levi constraint search Methode). Eine N-darstellbare Dichte ist:

- aus einer anti-symmetrischen Wellenfunktion gewonnen
- erfüllt

$$\rho(r) \geq 0; \quad \int \rho(r) dr = N; \quad \int |\nabla \rho^{1/2}|^2 dr < \infty$$

Plausibilitätsbetrachtung von Wilson

1. Gegeben sei $\rho(r)$
2. Berechne die Anzahl Elektronen N im System

$$N = \int \rho(r) dr$$

3. Finde die Position und Ladung der Kerne mit (Cusp-Bedingung)

$$\left. \frac{\partial}{\partial r_A} \bar{\rho}(r_A) \right|_{r_A=0} = -2Z_A \bar{\rho}(0) .$$

Dabei ist $\bar{\rho}(r_A)$ die über alle Raumrichtungen gemittelte Dichte.

Dies definiert das externe Potential $V_{\text{ext}}(r) = \sum_A \frac{Z_A e^2}{|r - R_A|}$

4. N und V_{ext} definieren den Hamilton-Operator.
5. Mit \hat{H} kann Ψ und somit alle Eigenschaften des Systems bestimmt werden.

Damit definiert $\rho(r)$ alle Eigenschaften eines N -Elektronen-Systems.

Von den Hohenberg-Kohn Theoremen haben wir nur einen Existenzbeweis für die Funktionale $T[\rho]$ und $E_{\text{NC}}[\rho]$, sowie ein Variationsprinzip für den Fall, dass die Funktionale bekannt sind. Was fehlt, ist eine konkrete Form der Funktionale. Viele approximative Funktionale wurden vorgeschlagen. Die Genauigkeit, besonders der Funktionale für die kinetische Energie ist aber für Anwendungen in der Chemie nicht ausreichend. In der Praxis wird deshalb meistens ein anderer Weg eingeschlagen.

1.2 Kohn–Sham Theorie (1965)

Wir betrachten ein System von N nicht wechselwirkenden Elektronen in einem lokalen Potential \hat{V}_s :

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s .$$

Aus dem 1. Hohenberg–Kohn Theorem folgt

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int V_s(r)\rho(r)dr$$

und mit dem 2. Hohenberg–Kohn Theorem erhalten wir

$$\delta E_s[\rho_s] = 0 ,$$

womit wir die Grundzustandsdichte ρ_s bestimmen können.
Die Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}_s \Psi_s = E_s \Psi_s$$

ist eine Ein-Determinanten-Wellenfunktion. Dies folgt, da die Elektronen nicht wechselwirken und wir deshalb einen Produktansatz machen können. Gleichzeitig soll aber noch das Pauli-Prinzip erfüllt werden.

$$\Psi_s = |\Phi_1(r) \cdots \Phi_N(r)|$$

Die dazugehörige Ein-Teilchen-Dichtematrix ist

$$\rho_1^s(r, r') = \sum_{i=1}^N \Phi_i(r)\Phi_i^*(r') ,$$

die Dichte

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 ,$$

und die kinetische Energie

$$T_s[\rho] = \int \Phi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Phi_i(r) dr .$$

Die Funktionen Φ_i sind orthonormal. Mit dieser Formel ist das Funktional $T_s[\rho]$ für alle Dichten der Form

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2$$

definiert.

Betrachten wir nun ein wechselwirkendes System mit ebenfalls N Elektronen und dem externen Potential \hat{V}_0 . Das zugehörige Energiefunktional ist

$$E_{V_0}[\rho] = T[\rho] + \int V_0(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho] .$$

Durch Addition und Subtraktion von $T_s[\rho]$ erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{V_0}[\rho] &= T_s[\rho] + \int V_0(r)\rho(r)dr + J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \int V_0(r)\rho(r)dr + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \end{aligned}$$

womit wir das Austausch- und Korrelationsfunktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ definiert haben

$$E_{\text{xc}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho] .$$

Das zugehörige Potential ist definiert durch die Funktionalableitung

$$V_{\text{xc}}[\rho](r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} .$$

Wir nehmen weiter an, dass die optimale Dichte ρ_0 definiert durch

$$\delta E_{V_0}[\rho]|_{\rho=\rho_0} = 0$$

nicht-wechselwirkend v-darstellbar sei. Die Erfahrung zeigt, dass diese Annahme für physikalische Systeme erlaubt ist. Damit existiert ein eindeutiges Potential V_s mit

$$\delta E_{V_s}[\rho]|_{\rho=\rho_0} = 0 .$$

Durch Vergleich erhalten wir somit

$$V_s(r) = V_0(r) + \int \frac{\rho_0(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{xc}}[\rho_0](r) ,$$

die Definition des Kohn–Sham Potentials.

Aus dem Variationsprinzip für das nicht-wechselwirkende System erhalten wir die Eigenwertgleichung

$$\left(\hat{T}_s + \hat{V}_s \right) \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i ,$$

wobei wir die Lagrange-Multiplikatoren ϵ_i für die Nebenbedingung der Orthogonalität der Kohn–Sham Orbitale Φ_i eingeführt haben. Analog zu den Hartree–Fock Gleichungen ist das Potential V_s abhängig von den Lösungen der Kohn–Sham Gleichungen und die Kohn–Sham Orbitale müssen deshalb mit einer iterativen Methode gefunden werden.

Genau gleich wie die Hartree–Fock Orbitale, können die Kohn–Sham Orbitale in einer Basis entwickelt werden. Wir erhalten eine Matrixdarstellung des Kohn–Sham Operators

$$\langle \mu | \hat{H}_{\text{KS}} | \nu \rangle = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma) + \langle \mu | \hat{V}_{\text{xc}} | \nu \rangle ,$$

wobei P die Ein-Teilchen-Dichtematrix der Kohn–Sham Orbitale darstellt. Formal können wir also die Kohn–Sham Gleichungen aus den Hartree–Fock Gleichungen gewinnen, wenn wir die Matrixdarstellung des Austauschoperators durch die Matrix des Austausch- und Korrelationsfunctionals ersetzen

$$-\frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda, \nu\sigma) \longrightarrow \langle \mu | \hat{V}_{xc} | \nu \rangle$$

2 Austausch- und Korrelationsenergie

2.1 Dichteoperatoren

Für ein System mit der Wellenfunktion $\Psi_N(x_1, x_2, \dots, x_N)$ (x_i sind die kombinierten Orts- und Spinkoordinaten) definieren wir den Dichteoperator γ_N als

$$\gamma_N(x'_1, x'_2, \dots, x'_N, x_1, x_2, \dots, x_N) = \Psi_N(x'_1, x'_2, \dots, x'_N) \Psi_N^*(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

oder in der Dirac-Notation als Projektionsoperator in der Koordinatendarstellung

$$\gamma_N = |\Psi_N\rangle \langle \Psi_N| .$$

Die Spur von γ_N ist Eins

$$\text{Tr}(\gamma_N) = \int \dots \int \Psi_N \Psi_N^* dx_1 \dots dx_N = 1$$

und Erwartungswerte von Operatoren \hat{A} können berechnet werden aus

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\gamma_N \hat{A}) = \text{Tr}(\hat{A} \gamma_N) .$$

Für Fermionen definieren wir reduzierte Dichteoperatoren der Form

$$\gamma_p(x'_1, x'_2, \dots, x'_p, x_1, x_2, \dots, x_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \gamma_N dx_{p+1} \dots dx_N .$$

Speziell brauchen wir den Zwei-Teilchen-Dichteoperator

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \gamma_N dx_3 \dots dx_N$$

und den Ein-Teilchen-Dichteoperator

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = N \int \dots \int \gamma_N dx_2 \dots dx_N .$$

Eigenschaften von γ_1 und γ_2 sind

- $\text{Tr}(\gamma_2) = \frac{N(N-1)}{2}$
- $\text{Tr}(\gamma_1) = N$
- γ_1 und γ_2 sind positiv semi-definit und hermitesch und können deshalb diagonalisiert werden.

$$\int \gamma_1(x'_1, x_1) \phi_i(x_1) dx_1 = n_i \phi_i(x'_1)$$

$$\int \int \gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) \theta_i(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = g_i \theta_i(x'_1, x'_2)$$

ϕ_i sind die natürlichen Spinorbitale und θ_i die natürlichen Spingeminale des Systems. Die Eigenwerte n_i und g_i werden als Besetzungszahlen der Orbitale bzw. Geminalen bezeichnet. Es gilt

$$0 \leq n_i, g_i \leq 1 \text{ .}$$

und

$$\sum_i n_i = N$$

$$\sum_i g_i = \frac{N(N-1)}{2}$$

Zur Erinnerung:

Orbital Ein-Elektron-Funktion

Geminal Zwei-Elektron-Funktion

In der Basis der Eigenfunktionen können wir die Dichteoperatoren schreiben als

$$\hat{\gamma}_1 = \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

$$\hat{\gamma}_2 = \sum_i g_i |\theta_i\rangle \langle \theta_i| \text{ .}$$

Integriert man die Spinvariablen:

$$\rho_1(r'_1, r_1) = \int \gamma_1(x'_1, x_1) \Big|_{s_1=s'_1} ds_1$$

$$\rho_2(r'_1, r'_2, r_1, r_2) = \int \int \gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) \Big|_{\substack{s_1=s'_1 \\ s_2=s'_2}} ds_1 ds_2$$

ρ_1 und ρ_2 sind spinfreie Dichteoperatoren. Die Information über den Spin ist in ρ verloren:

$$\begin{aligned}\rho_1^\sigma(r'_1, r_1) &= \gamma_1(r'_1\sigma, r_1\sigma) \\ \rho_1(r'_1, r_1) &= \rho_1^\alpha(r'_1, r_1) + \rho_1^\beta(r'_1, r_1)\end{aligned}$$

Die Erwartungswerte von Operatoren, die nicht von Spinvariablen abhängen, können somit berechnet werden aus

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{O}_1 \rangle &= \text{Tr}(\mathcal{O}_1 \rho_1) = \int \mathcal{O}_1(r_1) \rho_1(r'_1, r_1) \Big|_{r_1=r'_1} dr'_1 \\ \langle \mathcal{O}_2 \rangle &= \text{Tr}(\mathcal{O}_2 \rho_2) = \int \int \mathcal{O}_2(r_1, r_2) \rho_2(r'_1, r'_2, r_1, r_2) \Big|_{\substack{r_1=r'_1 \\ r_2=r'_2}} dr_1 dr_2\end{aligned}$$

Da der elektronische Hamilton-Operator ein Zwei-Teilchen-Operator ist, gilt also

$$E = \langle H \rangle = \text{Tr}(H \rho_2) = E(\rho_2)$$

d.h. die totale Energie ist ein Funktional des Zweiteilchen-Dichteoperators. Elektronendichte:

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \rho_1(r, r) \\ \rho(r) &= \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r, r') dr' \\ \rho_2(r, r') &= \rho_2(r, r', r, r')\end{aligned}$$

2.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Wir schreiben den Diagonalanteil des Zweiteilchen-Dichteoperator in der Form

$$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] ,$$

wobei $h(r_1, r_2)$ die Paarkorrelationsfunktion ist. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie ist dann

$$\begin{aligned}E_{ee} &= \int \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] dr_1 dr_2 \\ &= J[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_1) \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\ &= J[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} \rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 .\end{aligned}$$

$\rho_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2)h(r_1, r_2)$ ist das Austausch-Korrelationsloch eines Elektrons am Ort r_1 .

Summenregel:

$$\begin{aligned}\rho(r_1) &= \frac{2}{N-1} \int \rho_2(r_1, r_2) dr_2 \\ &= \frac{2}{N-1} \int \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + h(r_1, r_2)] dr_2 \\ &= \frac{1}{N-1} \rho(r_1) \left[\int \rho(r_2) dr_2 + \int \rho(r_2) h(r_1, r_2) dr_2 \right] \\ (N-1)\rho(r_1) &= \rho(r_1) \left[N + \int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 \right]\end{aligned}$$

Daraus folgt sofort

$$\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1$$

2.3 Ein-Determinanten-Wellenfunktion

$$\Psi^S = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle$$

Reduzierte Dichteoperatoren

$$\begin{aligned}\gamma_1(x'_1, x_1) &= \int \Psi^S(x'_1, \dots) \Psi^{S*}(x_1, \dots) dx_2 \dots dx_N \\ \gamma_1(x'_1, x_1) &= \sum_{i=1}^N \chi_i(x'_1) \chi_i^*(x_1) \\ \gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) &= \frac{1}{2} \left[\gamma_1(x'_1, x_1) \gamma_1(x'_2, x_2) - \gamma_1(x'_1, x_2) \gamma_1(x'_2, x_1) \right]\end{aligned}$$

γ_2 ist eine einfache Funktion von γ_1 .

Elektronendichte:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\chi_i(r)|^2$$

Paarkorrelationsfunktion:

$$\rho_2(r_1, r_2, r_1, r_2) = \frac{1}{2} [\rho(r_1)\rho(r_2) - \rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1)]$$

Vorsicht mit dem Spin!

$$\rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1) = \rho_1^\alpha(r_1, r_2)\rho_1^\alpha(r_2, r_1) + \rho_1^\beta(r_1, r_2)\rho_1^\beta(r_2, r_1)$$

$$h(r_1, r_2) = -\frac{\rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1)}{\rho(r_1)\rho(r_2)}$$

Summenregel:

$$\begin{aligned}
\int \rho(r_2)h(r_1, r_2) &= - \int \rho(r_2) \frac{\rho_1(r_1, r_2)\rho(r_2, r_1)}{\rho(r_1)\rho(r_2)} dr_2 \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \int \rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1) dr_2 \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \int \sum_{ij} \chi_i(r_1)\chi_i^*(r_2)\chi_j(r_2)\chi_j^*(r_1) dr_2 \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \sum_i \chi_i(r_1)\chi_i^*(r_1) \\
&= - \frac{1}{\rho(r_1)} \rho(r_1) \\
&= -1
\end{aligned}$$

Das Austausch-Korrelationsloch einer Slater-Determinante erfüllt die Summenregel exakt.

Invarianz unter unitären Transformationen:

$$\bar{\chi}_j^\sigma = \sum_i \chi_i^\sigma U_{ij}^\sigma$$

U^σ ist eine unitäre Matrix ($UU^* = 1$). Die Spinsymmetrie darf durch die Transformation nicht gebrochen werden.

Beispiel:

$$\begin{aligned}
\rho_1^\sigma(r_1', r_1) &= \sum_i \bar{\chi}_i^\sigma(r_1') \sum_i \bar{\chi}_i^{\sigma*}(r_1) \\
&= \sum_{ijk} \chi_j^\sigma(r_1') U_{ji}^\sigma \{ \chi_k^\sigma(r_1) U_{ki}^\sigma \}^* \\
&= \sum_{ijk} \chi_j^\sigma(r_1') U_{ji}^\sigma U_{ki}^{\sigma*} \chi_k^{\sigma*}(r_1) \\
&= \sum_j \chi_j^\sigma(r_1') \chi_j^{\sigma*}(r_1)
\end{aligned}$$

Mit ρ_1 ist auch ρ_2 invariant und damit auch der Erwartungswert des Hamilton-Operators und damit die totale Energie.

Natürliche Orbitale:

$$\gamma_1 = \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|$$

und

$$\gamma_1 = \sum_i |\chi_i\rangle \langle \chi_i|$$

also $n_i = 1$ und $\phi_i = \chi_i$.

Idempotenz:

$$\begin{aligned}
\gamma_1 \gamma_1 &= \left\{ \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right\} \left\{ \sum_i n_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \right\} \\
&= \sum_i n_i^2 |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \\
&= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \\
&= \gamma_1
\end{aligned}$$

2.4 Austausch- und Korrelationsenergie in der Kohn–Sham Methode

Kohn-Sham Austausch- und Korrelationsfunktionale:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]$$

Wir wollen eine Verbindung von $E_{\text{XC}}[\rho]$ mit der Paarkorrelationsfunktion aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie erstellen. Dazu betrachten wir Hamilton-Operatoren in denen der Operator \hat{V}_{ee} mit einem Skalierungsfaktor λ multipliziert ist. Für $\lambda = 1$ erhalten wir also das volle wechselwirkende System und für $\lambda = 0$ ein System nicht wechselwirkender Elektronen (analog dem Referenzsystem der Kohn–Sham Theorie). Die Wellenfunktion zu diesem Operator soll Ψ^λ sein. Aus den Hohenberg–Kohn Theoremen folgt dann für nicht-wechselwirkend v-darstellbare ρ

$$\begin{aligned}
F_{\lambda=1}[\rho] &= F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \\
F_{\lambda=0}[\rho] &= T_s[\rho] .
\end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
E_{\text{XC}}[\rho] &= T[\rho] - T_s[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho] \\
&= F_{\lambda=1}[\rho] - F_{\lambda=0}[\rho] - J[\rho] \\
&= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho]
\end{aligned}$$

Aus einer etwas trickreichen Betrachtung kann die Beziehung

$$\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi^\lambda | V_{\text{ee}} | \Psi^\lambda \rangle$$

gewonnen werden und wir erhalten

$$\begin{aligned}
E_{\text{XC}}[\rho] &= \int_0^1 d\lambda \langle \Psi^\lambda | V_{\text{ee}} | \Psi^\lambda \rangle - J[\rho] \\
&= \int \int \frac{1}{r_{12}} \bar{\rho}_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 - J[\rho] \\
&= \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \\
&= \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \bar{\rho}_{\text{xc}}(r_1, r_2) dr_1 dr_2
\end{aligned}$$

wobei das gemittelte Austausch-Korrelationsloch $\bar{\rho}_{\text{xc}}$ gegeben ist durch

$$\bar{\rho}_{\text{xc}}(r_1, r_2) = \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2)$$

und die gemittelte Paarkorrelationsfunktion \bar{h} durch

$$\int_0^1 d\lambda \rho_2^\lambda(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho(r_1) \rho(r_2) [1 + \bar{h}(r_1, r_2)]$$

$\rho_2^\lambda(r_1, r_2)$ ist der Diagonaleil der Zwei-Teilchen-Dichtematrix berechnet aus der Wellenfunktion Ψ^λ .

Die gemittelte Paarkorrelationsfunktion hat die Eigenschaft

$$\bar{h}(r_1, r_2) = \bar{h}(r_2, r_1)$$

und die Summenregel ergibt

$$\int \bar{\rho}_{\text{xc}}(r_1, r_2) dr_2 = \int \rho(r_2) \bar{h}(r_1, r_2) dr_2 = -1 .$$

Die Austausch-Korrelationsenergie hängt nur von einem sphärisch gemittelten $\bar{\rho}_{\text{xc}}(r_1, r_2)$ ab

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \frac{1}{2} \int dr \rho(r) \int_0^\infty 4\pi s ds \rho_{\text{xc}}^{\text{SA}}(r, s) ,$$

wobei das sphärisch gemittelte Austausch-Korrelationsloch definiert ist

$$\rho_{\text{xc}}^{\text{SA}}(r, s) = \frac{1}{4\pi} \int_\Omega \bar{\rho}_{\text{xc}}(r, r') dr'$$

mit der Integrationsdomäne $\Omega : |r - r'| = s$. Die Summenregel lässt sich dann schreiben als

$$4\pi \int s^2 ds \rho_{\text{xc}}^{\text{SA}}(r, s) = -1 .$$

Definition der Austausch- und Korrelationsenergie in der Quantenchemie:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}^{\text{HF}}[\rho_{\text{HF}}] + E_{\text{C}}^{\text{HF}}[\rho]$$

E_{C}^{HF} : Exakte Energie - Hartree-Fock-Energie.

E_{X}^{HF} : Hartree-Fock-Austauschenergie berechnet mit Hartree-Fock-Orbitalen. Für die Kohn-Sham Theorie bietet es sich an eine leicht andere Aufspaltung zu verwenden:

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}^{\text{KS}}[\rho] + E_{\text{C}}^{\text{KS}}[\rho]$$

E_{X}^{KS} : Hartree-Fock-Austauschenergie berechnet mit Kohn-Sham-Orbitalen. Das Austauschloch für spinkompensierte Systeme ist damit berechenbar aus

$$\rho_x(r_1, r_2) = -\frac{1}{2} \frac{|\rho_1(r_1, r_2)|}{\rho(r_1)}$$

und ist

$$\int \rho_x(r_1, r_2) dr_2 = -1 \ .$$

Das Korrelationsloch ist definiert als die Differenz zu ρ_x

$$\bar{\rho}_{\text{xc}}(r_1, r_2) = \rho_x(r_1, r_2) + \rho_c(r_1, r_2)$$

und somit gilt

$$\int \rho_c(r_1, r_2) dr_2 = 0 \ .$$

Die Austauschenergie ist also identisch zur Coulombwechselwirkung der Elektronen mit einer Ladungsverteilung mit der Gesamtladung Eins. Die Korrelationsenergie dagegen ist die Coulombwechselwirkung der Elektronen mit einer neutralen Ladungsverteilung.

3 Austausch- und Korrelationsfunktionale

3.1 Die Lokale-Dichte-Approximation

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{\text{XC}}[\rho(r)]$$

wobei $\epsilon_{\text{XC}}(r) = f(\rho(r))$ eine Funktion (nicht Funktional) der Dichte ist. Potential:

$$V_{\text{XC}}(r) = \epsilon_{\text{XC}}(r) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_{\text{XC}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Die Approximation besteht also darin, an jedem Punkt im Raum die Energiedichte mit dem Wert des homogenen Elektronengases der selben Dichte zu wählen.

Aufspaltung der XC-Energiedichte

$$\epsilon_{\text{XC}}(r) = \epsilon_{\text{X}}(r) + \epsilon_{\text{C}}(r)$$

Hartree–Fock-Austausch für das freie Elektronengas (Dirac 1930)

$$\epsilon_{\text{X}}(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3}$$

Korrelationsenergie für das freie Elektronengas:

Quanten-Monte-Carlo Rechnungen (Ceperley, Alder 1980, Ortiz, Ballone 1994)

Analytische Funktion angepasst an QMC-Werte:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}$$

$$\epsilon_{\text{C}} = \frac{\gamma_{\text{c}}}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \quad r_s > 1$$

$$\epsilon_{\text{C}} = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s \quad r_s < 1$$

$$\gamma_{\text{c}} = -0.1423, \quad \beta_1 = 1.0529, \quad \beta_2 = 0.3334$$

$$A = 0.0311, \quad B = -0.048, \quad C = 0.0020, \quad D = -0.0116$$

Die Formel für E_{XC} in der lokalen Dichteanäherung entspricht

$$\rho_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(r_1, r_2) = \rho(r_1) \bar{h}_0(|r_1 - r_2|; \rho(r_1)) ,$$

wobei $\bar{h}_0(|r_1 - r_2|; \rho(r_1))$ die gemittelte Paarkorrelationsfunktion für ein homogenes Elektronengas ist. Im Gegensatz zur exakten Formel tritt hier die Dichte $\rho(r_1)$ als Faktor auf und nicht $\rho(r_2)$. Die LDA Austausch-Korrelations-Energiedichte ist somit

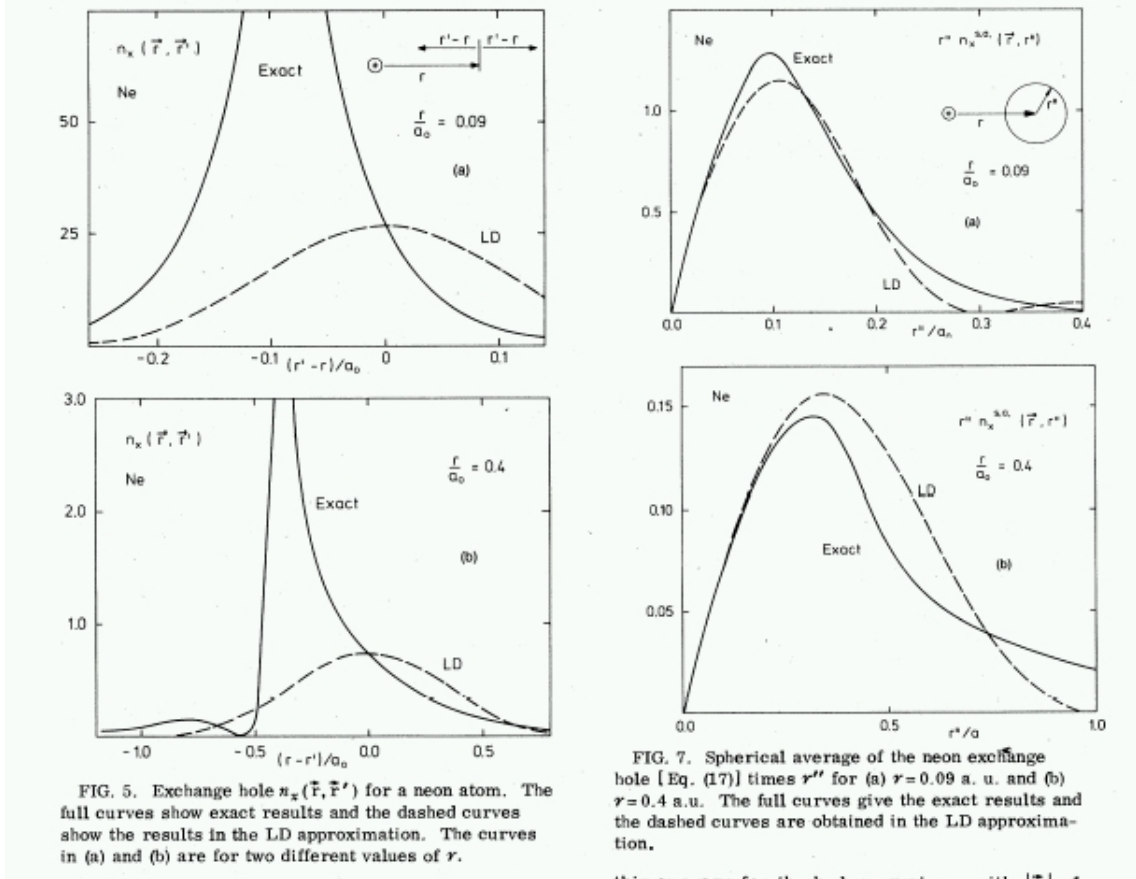
$$\epsilon_{\text{xc}}(\rho(r_1)) = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \rho_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(r_1, r_2) dr_2 .$$

$\rho_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$ ist sphärisch symmetrisch und erfüllt die Summenregel

$$\int \rho_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(r_1, r_2) dr_2 = -1 ,$$

aber $h_0(|r_1 - r_2|; \rho(r_1))$ ist nicht symmetrisch in r_1 und r_2 . Die exakte Funktion ρ_{xc} ist nicht sphärisch symmetrisch, aber nur der symmetrische Anteil geht in die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie ein, wir können deshalb eine Fehlerkompensation für die LDA-Approximation erwarten.

Abbildung 1: Austauschloch für Neon. Gunnarson, Jonson, Lundqvist, PRB 20, 3136 (1977)



3.2 Gradientenkorrekturen

Einfache Taylorreihenentwicklung funktioniert nicht, aber 'empirische' Funktionale vom Typ

$$E_{XC} = \int F_{XC}[\rho, \nabla\rho] dr$$

ergeben deutlich bessere Resultate.

Potential:

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta F_{XC}}{\delta\rho(r)} - \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left[\frac{\delta F_{XC}}{\delta(\nabla_{\alpha}\rho)} \right]$$

3.2.1 Austauschfunktional von Becke (1988)

$$E_X = E_X^{\text{LDA}}[\rho(r)] - \int F_X[s] \rho^{4/3} dr$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

$$F_X[s] = \beta 2^{-1/3} \frac{s^2}{1 + 6\beta s \sinh^{-1} s}$$

β optimiert an Hartree-Fock-Austauschenergien der Edelgasatome.

$$\beta = 0.0042$$

Typischer Fehler der Austauschenergie $E_X^{\text{LDA}} \approx 10\%$ und von $E_X(\text{Becke}) \approx 0.1\%$.

3.2.2 Korrelationsfunktionale von Perdew et al.

(Perdew 1986, Perdew-Wang 1991, Perdew-Bourke-Ernzerhof (PBE) 1996)
Diese Funktionale modellieren das Korrelationsloch basierend auf möglichst vielen exakt bekannten Eigenschaften ohne empirische Parameter zu verwenden.

Das PBE-Funktional

$$E_c^{\text{PBE}} = \int \rho(r) [\epsilon_c + H(r_s, t)] dr$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2\rho k_s}, \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_f}{\pi}}, \quad k_f = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} r_s, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$$

$$H(r_s, t) = \gamma \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right)$$

mit

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\epsilon_c/\gamma) - 1]^{-1}$$

$$\gamma = 0.031090690869, \quad \beta = 0.066724550$$

3.2.3 Lee-Yang-Parr (LYP) Korrelations-Funktional (1988)

Dieses Funktional basiert auf der approximativen Formel für die Korrelationsenergie des Heliumatoms von Colle und Salvetti (1975). Dabei wurde angenommen, dass

$$\rho_2(r_1, r_2) = C \rho_2^{\text{HF}}(r_1, r_2)$$

ist. Dann wurde ρ_2^{HF} durch ρ_1 ersetzt und nach einer partiellen Integration erhält man

$$E_c^{\text{LYP}} = \int \rho \left[\frac{-a}{1+dx} [1 + bC_F e^{-cx}] \right] dr \\ + \int ab|\nabla\rho|^2 x^5 \frac{e^{-cx}}{1+dx} \frac{1}{24} \left[1 + \frac{7}{3} \left(cx + \frac{dx}{1+dx} \right) \right] dr$$

wobei $x = \rho^{-1/3}$ und

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad a = 0.04918 \quad b = 0.132 \quad c = 0.2533 \quad d = 0.349$$

Für $|\nabla\rho| = 0$ (d.h. ein homogenes System) erhält man nicht den korrekten LDA Wert. Es gilt ungefähr

$$E_c^{\text{LDA}} \approx 2E_c^{\text{LYP}}(|\nabla\rho| = 0)$$

Das LYP Funktional hat die spezielle Form

$$F_c(\rho, \nabla\rho) = |\nabla\rho|^2 G(\rho)$$

3.3 Hybridfunktionale

Gehen wir zurück zur Definition der Austausch-Korrelations-Energie in der Kohn-Sham Methode

$$E_{\text{XC}}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho] \\ = F_{\lambda=1}[\rho] - F_{\lambda=0}[\rho] - J[\rho] \\ = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} - J[\rho]$$

und definieren die Funktion E_{NC}^λ als die nicht-klassische Coulombenergie beim Wert λ , so erhalten wir

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int_0^1 E_{\text{NC}}^\lambda d\lambda .$$

Für den Wert $\lambda = 0$ (einem nicht-wechselwirkenden System) ist diese Energie exakt bekannt. Es ist genau die Hartree-Fock-Austauschenergie, da die Wellenfunktion für dieses System eine Slaterdeterminante ist. Wenn wir nun den Endpunkt der Integration $\lambda = 1$ durch ein übliches Dichtefunktional

approximieren, können wir das gesamte Integral über ein gewichtetes Mittel der beiden Endpunkte bestimmen. Wie die Gewichte zu setzen sind, ist wiederum eine offene Frage. Es gibt sehr viele Ansätze dieser Art. Einige rein empirische, die auf der Anpassung der Gewichte an experimentellen Daten beruhen und einige die theoretisch begründete Werte für die Gewichte vorschlagen.

Die beiden am häufigsten gebrauchten Hybridfunktionale sind

- B3LYP

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LDA}} + aE_x^{\text{HF}} + bE_x^{\text{B88}} + cE_c^{\text{LYP}} + (1 - c)E_c^{\text{LDA}}$$

wobei E_x^{B88} das Becke Austauschfunktional ist. Die Werte für die Parameter sind

$$a = 0.20, \quad b = 0.72, \quad c = 0.81$$

- PBE0

$$E_{\text{XC}}^{\text{PBE0}} = E_{\text{XC}}^{\text{PBE}} + 0.25(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}})$$

Da das PBE Funktional keine empirischen Parameter enthält und auch der Wert 0.25 auf theoretischen Betrachtungen beruht, ist dies also ein parameterfreies Funktional

3.4 Basissätze

In der Dichtefunktionaltheorie können Basissätze mit der gleichen Struktur wie in Hartree–Fock Rechnungen verwendet werden. Im Prinzip müssten die Parameter die üblichen Basissätze (z.B 6-31G*) neu optimiert werden. Um genau zu sein müssten verschiedene Parameter für jedes Funktional verwendet werden. Es hat sich aber gezeigt, dass dieser Aufwand durch die erreichte Verbesserung der Resultate nicht gerechtfertigt ist. Es hat sich deshalb eingebürgert, dass die Basissätze aus Wellenfunktionsrechnungen direkt übernommen werden.

Da in der Kohn–Sham Dichtefunktionaltheorie nur einfache Orbitale beschrieben werden müssen, sind die Anforderungen an die Basis vergleichbar mit der einer Hartree–Fock Rechnung. Basissätze mit *Double-zeta* Qualität und einem Satz von Polarisationsfunktionen geben meist schon gute Resultate. *Triple-zeta* mit zwei Sätzen von Polarisationsfunktionen geben oft schon beinahe konvergierte Resultate.

Tabelle 1: Basissatzabhängigkeit für einige Bindungslängen [Å]. LDA Werte

Bond	6-31G(d,p)	6-311++G(d,p)	Limit	Experiment
$H - H$	-/0.765	-/0.765	-/0.765	-/0.741
$H_3C - CH_3$	1.513/1.105	1.510/1.101	1.508/1.100	1.526/1.088
$H_2C - CH_2$	1.330/1.098	1.325/1.094	1.323/1.093	1.339/1.085
$HC - CH$	1.212/1.078	1.203/1.073	1.203/1.074	1.203/1.061

Tabelle 2: Mittlerer und maximaler absoluter Fehler der Atomisierungsenergie für ein Testsatz (G2) von Molekülen [kcal/mol]. Basis: 6-311+G(3df,2p)

Funktional	RMS	max Fehler
LDA	36.4	84
PBE	8.6	26
BLYP	4.7	15
B3LYP	2.4	10
PBE0	3.5	10

3.5 Modellrechnungen

Das Vergleichen verschiedener Funktionale für alle möglichen molekularen Eigenschaften ist ein beliebtes Hobby der Quantenchemiker. Es gibt unzählige Artikel zu diesem Thema.

4 Dichtefunktionalprogramme

Dichtefunktionalprogramme sind exakt gleich aufgebaut wie Hartree-Fock Programme. Der einzige Unterschied ist, dass die Austauschintegrale durch die Integrale über das Potential des Funktionals ersetzt werden. Die meisten DFT Programme unterscheiden sich jedoch noch in einem weiteren Punkt. In Hartree-Fock Programmen werden die Fock-Matrixelemente für die Coulomb- und Austauschenergie gemeinsam berechnet.

$$F_{\mu\nu}^c = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu}^x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\lambda, \sigma\nu)$$

Da die Rechenzeit durch die Berechnung der Zweielektronenintegrale bestimmt wird, benutzt man

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu}^c &\leftarrow 4P_{\lambda\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma) \\
F_{\lambda\sigma}^c &\leftarrow 4P_{\mu\nu}(\mu\nu, \lambda\sigma) \\
F_{\nu\sigma}^x &\leftarrow -P_{\mu\lambda}(\mu\nu, \lambda\sigma) \\
F_{\mu\sigma}^x &\leftarrow -P_{\nu\lambda}(\mu\nu, \lambda\sigma) \\
F_{\nu\lambda}^x &\leftarrow -P_{\mu\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma) \\
F_{\mu\lambda}^x &\leftarrow -P_{\nu\sigma}(\mu\nu, \lambda\sigma)
\end{aligned}$$

um eine minimale Anzahl von Integralberechnungen durchzuführen. In DFT Rechnungen wird aber nur der Coulombanteil gebraucht, sofern keine Hybridfunktionale verwendet werden. Da die Coulombbeiträge eine spezielle Struktur aufweisen können weitere Approximationen verwendet werden um die Effizienz des Programmes zu erhöhen.

4.1 Coulombintegrale

Zur Berechnung des Coulombanteils der Kohn–Sham Matrix werden im Prinzip alle Integrale $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ über alle Basisfunktionen benötigt. Die Methode skaliert also mit M^4 , wobei M die Anzahl der Basisfunktionen ist. Für sehr grosse Systeme lässt sich die Anzahl der Integrale drastisch verringern, wenn nur die signifikanten Integrale berechnet werden. Alle modernen Programme besitzen solche Screening-Verfahren für Integrale. Es kann gezeigt werden, dass asymptotisch nur M^2 Integrale berechnet werden müssen. Dieses Verfahren hat aber einen ziemlich grossen Vorfaktor, d.h. das asymptotische Verhalten wird erst für sehr grosse Systeme erreicht. Es haben sich deshalb andere approximative Verfahren zur Berechnung der Coulombenergie durchgesetzt.

4.1.1 Die RI-Methode

Die Elektronendichte ist definiert als

$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) .$$

Für atomzentrierte Basissätze gilt, dass das Produkt von zwei Basisfunktionen eine neue Funktion

$$\chi_{(\mu\nu)}(r) = \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r)$$

erzeugt. Wir haben also die Dichte in einer Basis der Grösse M^2 beschrieben.

$$\rho(r) = \sum_{(\mu\nu)} P_{\mu\nu} \chi_{(\mu\nu)}(r)$$

Die Idee ist nun diese Entwicklung durch eine andere Basis zu ersetzen, die nur unwesentlich grösser ist als die ursprüngliche Basis.

$$\rho(r) \approx \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}(r)$$

Damit erhält man für die Kohn–Sham Matrix Beiträge

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^c &= \sum_{\alpha} c_{\alpha} \int \int \frac{\phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) \chi_{\alpha}(r')}{|r - r'|} dr dr' \\ &= \sum_{\alpha} c_{\alpha} (\mu\nu, \alpha) \end{aligned}$$

Nominell skaliert diese Methode wie M^3 und asymptotisch ebenfalls wie M^2 besitzt aber einen deutlich kleineren Vorfaktor. Die speziellen Basissätze für die Elektronendichte müssen zu den Basissätzen für die Wellenfunktionen abgestimmt werden. Die Basis für die Dichte ist typischerweise etwa dreimal grösser als die Wellenfunktionsbasis.

Wir haben noch nicht besprochen wie die Entwicklungskoeffizienten c_{α} zu bestimmen sind. Wir können das Problem in ein Optimierungsproblem umwandeln. Gesucht werden diejenigen Entwicklungskoeffizienten, die die Differenz zwischen der approximativen und der exakten Elektronendichte bezüglich einer bestimmten Metrik minimieren.

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(r) &= \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}(r) \\ \Delta(r) &= \rho(r) - \tilde{\rho}(r) \\ \Omega(\{c\}) &= \int \int \Delta(r) \mathcal{O}(r, r') \Delta(r') dr dr' \\ \mathbf{c} &\leftarrow \text{MIN}_{\{c\}} \Omega(\{c\}) \end{aligned}$$

wobei $\mathcal{O}(r, r')$ eine Abstands-Metrik definiert. Die Lösung dieses Problems ist

$$c_{\alpha} = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}^{-1} T_{\beta}$$

mit

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta} &= \int \int \chi_{\alpha}(r) \mathcal{O}(r, r') \chi_{\beta}(r') dr dr' \\ T_{\beta} &= \int \int \chi_{\beta}(r) \mathcal{O}(r, r') \rho(r') dr dr' \end{aligned}$$

Die Operatoren $\mathcal{O}(r, r') = \delta(r - r')$, $\mathcal{O}(r, r') = |r - r'|$ und $\mathcal{O}(r, r') = \frac{1}{|r - r'|}$ wurden untersucht. Die meisten Programme verwenden den Coulomboperator. Diese Methode wird *RI* (resolution of identity) Methode genannt, da sie auch durch Einfügen des Einheitsoperators

$$1 = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$$

(für orthogonale Basissätze) hergeleitet werden kann.

Dieses Verfahren kann in vielen DFT Programmen benutzt werden z.B. `Turbomole`, `Gaussian 2003`, `DeMON`.

4.1.2 Lokale Approximation der Dichte

Diese Approximation basiert auf der selben Idee, aber anstatt die gesamte Dichte zu Approximieren, wird jede Paardichte separat entwickelt.

$$\rho_{AB}(r) = \sum_{\substack{\alpha\beta \\ \alpha \in A, \beta \in B}} P_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha}(r) \Phi_{\beta}(r)$$

$$\rho_{AB}(r) \approx \sum_{\mu \in A} c_{\mu} \chi_{\mu}^A(r) + \sum_{\nu \in B} c_{\nu} \chi_{\nu}^B(r)$$

Die Paardichte der Atome A und B wird also in einer Basis von Funktionen zentriert auf den Atomen A und B entwickelt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten lokal erfolgt und deshalb unabhängig von der Molekülgrösse ist. Der Nachteil liegt in der Beschränkung der Entwicklung auf die Basisfunktionen der selben Atome. Um gute Resultate zu erreichen, müssen grosse Basissätze (mit hohen Drehmoment-Quantenzahlen) verwendet werden. Diese Methode wird im Programm `ADF` eingesetzt.

4.2 Numerische Integration

Werden Gaussfunktionen als Basissätze verwendet, können alle in der Quantenchemie auftretenden Integrale analytisch berechnet werden. Die in der Dichtefunktionaltheorie benötigten Integrale für die Austausch- und Korrelationsfunktionale können auch für spezielle Basisfunktionen nicht mehr analytisch berechnet werden und numerische Integrationsmethoden müssen verwendet werden.

4.2.1 Voronoi Polyeder

Wir betrachten das allgemeine Integral über den gesamten Raum

$$I = \int F(r) dr .$$

In einem ersten Schritt teilen wir das Integral mit der Hilfe von Gewichtungsfunktionen $w_A(r)$ auf. Die Funktion $w_A(r)$ soll den Wert Eins in der Nähe des Kerns A haben und den Wert Null in der Nähe aller anderen Kerne. Die Funktion soll stetig und mehrfach differenzierbar und im ganzen Raum definiert sein. Wir verlangen, dass

$$\sum_A w_A(r) = 1$$

ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} I &= \int F(r) dr \\ &= \int \left(\sum_A w_A(r) \right) F(r) dr \\ &= \sum_A \int w_A(r) F(r) dr \\ &= \sum_A I_A \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Gewichtungsfunktion führen wir confocale elliptische Koordinaten (λ, μ, ϕ) ein. Die Koordinaten sind definiert durch

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{r_1 + r_2}{R_{12}} \\ \mu &= \frac{r_1 - r_2}{R_{12}} . \end{aligned}$$

Dabei ist r_1 die Distanz zum Zentrum 1 und r_2 die Distanz zum Zentrum 2, R_{12} der Abstand der beiden Zentren und ϕ der Winkel um die Verbindungsline der Zentren. Der Definitionsbereich der Koordinaten ist

$$\begin{aligned} \phi &: [0, 2\pi] \\ \lambda &: [1, \infty] \\ \mu &: [-1, 1] \end{aligned}$$

Die wichtige Koordinate ist μ . Für zwei Zentren A und B haben wir

$$\mu_{AB} = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}}$$

und wir sehen, dass μ_{AB} den Wert -1 am Zentrum A und auf der Achse von A weg besitzt. μ_{AB} hat den Wert 1 am Zentrum B und auf der Achse von B weg. Definieren wir eine neue Funktion $s(\mu_{AB})$

$$s(\mu_{AB}) = \begin{cases} 1 & \text{for } -1 \leq \mu_{AB} \leq 0 \\ 0 & \text{for } 0 < \mu_{AB} \leq 1 \end{cases} .$$

Damit lässt sich die Gewichtungsfunktion folgendermassen definieren

$$P_A(r) = \prod_{B \neq A} s(\mu_{AB})$$

$$w_A(r) = \frac{P_A(r)}{\sum_A P_A(r)} .$$

Der gesamte Raum in sogenannte Voronoi Polyeder bezüglich der Kerne aufgeteilt. Die Diskontinuität der Funktion $s(\mu_{AB})$ bei $\mu_{AB} = 0$ ist für eine Numerische Integration nicht geeignet. Wir wählen deshalb eine neue Funktion $s(\mu)$

$$\frac{ds}{d\mu} = A_m(1 - \mu^2)^m ,$$

wobei A_m so gewählt werden muss, dass $s(-1) = 1$ und $s(1) = 0$. Ein typischer Wert für m ist 10.

Es ist weiters von Vorteil die Grösse der Atome zu berücksichtigen, d.h. wir führen eine Variablentransformation durch, so dass verschieden Atome verschieden gewichtet werden.

$$\nu_{AB} = \mu_{AB} + a_{AB}(1 - \mu_{AB}^2)$$

Der Parameter a_{AB} wird aus den Bragg-Slater Radien (R_A, R_B) der Atome berechnet.

$$a_{AB} = \frac{u_{AB}}{u_{AB}^2 - 1}$$

$$u_{AB} = \frac{\chi - 1}{\chi + 1}$$

$$\chi = \frac{R_A}{R_B}$$

4.2.2 Radiale Integration

Wir berechnen die Integrale I_A durch eine numerische Integration, bei der wir das Gitter in einen radialen Anteil und eine Integration über die Einheitskugel aufspalten.

$$I_A \approx \sum_i w_r(i) \sum_j w_\Omega(j) w_A(r(i), \Omega(j)) F_A(r(i), \Omega(j))$$

Es gibt viele verschiedene Integrationsverfahren für radiale Gitter. Die besten Integrationsmethoden für unser Problem arbeiten in zwei Schritten. Zuerst wird das Intervall $[0, \infty]$ durch eine Variablentransformation auf $[-1, 1]$ abgebildet. Mögliche Transformationen sind:

$$r = \eta \frac{a+x}{\sqrt{1-x^2}},$$

$$r = \eta \frac{a+x}{1-x},$$

$$r = \frac{\eta}{\ln 2} \ln \frac{a+1}{1-x},$$

wobei die Transformation so normiert wird, dass der Mittelpunkt des x -Intervalles auf $r = \eta$ abgebildet wird. Der Wert η ist abhängig vom Typ des Zentralatoms.

H 0.8	He 0.9	Li 1.8	Be 1.4	B 1.3	C 1.1	N 0.9	O 0.9
F 0.9	Ne 0.9						
Na 1.4	Mg 1.3	Al 1.3	Si 1.2	P 1.1	S 1.0	CL 1.0	Ar 1.0
K 1.5	Ca 1.4	Sc 1.3	Ti 1.2	V 1.2	Cr 1.2	Mn 1.2	Fe 1.2
Co 1.2	Ni 1.1						
Cu 1.1	Zn 1.1	Ga 1.1	Ge 1.0	As 0.9	Se 0.9	Br 0.9	Kr 0.9

Schlussendlich verwenden wir eine Gauss-Quadratur für das Integral auf dem Intervall $[-1, 1]$.

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx \sum_{j=1}^N \frac{v_j}{W(x_j)} f(x_j)$$

Die Form der Funktion $W(x)$ hängt vom orthogonalen Polynom ab, dass der Integrationsmethode zugrunde liegt.

Gauss-Legendre

$$W(x) = 1, \quad -1 < x < 1$$

$$(j + 1)P_{j+1} = (2j + 1)xP_j - jP_{j-1}$$

Gauss-Chebyshev

$$W(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}, \quad -1 < x < 1$$

$$T_{j+1} = 2xT_j - T_{j-1}$$

4.2.3 Winkel Integration

Zwei-Dimensionale Integrale über die Einheitskugel

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi$$

können effizient mit Lebedev-Gittern berechnet werden. Lebedev-Gitter mit einer bestimmten Punkteanzahl ermöglichen die exakte Integration aller Kugelfunktionen bis zu einem bestimmten Wert L_{\max} . Die Gitter basieren auf einer Oktaedersymmetrie. Eine bestimmte Anzahl I_{nred} der Punkte und ihre Integrationsgewichte müssen aus einer Tabelle entnommen werden, die restlichen Punkte lassen sich mit den Symmetrieoperationen generieren.

Gitter	L_{\max}	I_{nred}	I_{tot}
1	3	1	6
2	5	2	14
3	7	3	26
4	9	3	38
5	11	4	50
6	15	5	86
7	17	6	110
8	19	7	146
9	23	9	194
10	29	12	302
11	35	16	434
12	41	20	590
13	47	25	770
14	53	30	974

5 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

5.1 Grundlagen

Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung (in atomaren Einheiten)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t)$$

lässt sich eine Dichtefunktionaltheorie für die zeitabhängige Elektronendichte $\rho(t)$ formulieren (Runge und Gross, 1984). Die massgebenden Gleichungen sind

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) &= -\nabla \cdot J(r, t) \\ \frac{\partial}{\partial t} J(r, t) &= P[\rho](r, t) \end{aligned}$$

wobei $J(r, t)$ die paramagnetische Stromdichte ist

$$\begin{aligned} J(r, t) &= \langle \Psi(t) | \hat{j}(r) | \Psi(t) \rangle \\ \hat{j}(r) &= \frac{1}{2i} \sum_j (\nabla_{r_j} \delta(r - r_j) + \delta(r - r_j) \nabla_{r_j}) \end{aligned}$$

und das Funktional $P[\rho]$ ist gegeben durch

$$P[\rho](r, t) = -i \langle \Psi[\rho](t) | [\hat{j}(r), \hat{H}(t)] | \Psi[\rho](t) \rangle .$$

Das Funktional $P[\rho]$ ist natürlich, wie im zeitunabhängigen Fall auch, unbekannt und muss approximiert werden.

Analog zum zeitunabhängigen Fall gibt es auch eine Kohn–Sham Variante der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Die zeitabhängige Dichte des wechselwirkenden Systems, wird als Dichte eines nicht-wechselwirkenden Referenzsystems mit den Orbitalen $\psi(r, t)$ berechnet.

$$\rho(r, t) = \sum_i |\psi_i(r, t)|^2$$

Die Orbitale $\psi(r, t)$ erfüllen die zeitabhängigen Kohn–Sham Gleichungen

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s[\rho](r, t) \right) \psi(r, t)$$

Das effektive Potential $V_s[\rho]$ kann geschrieben werden als

$$V_s[\rho](r, t) = V_{\text{ext}}(r, t) + \int \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|} + V_{\text{xc}}[\rho](r, t)$$

wobei V_{ext} das externe Potential und $V_{\text{xc}}[\rho]$ das Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung ist. Dieses Potential ist definiert durch

$$V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta A_{\text{xc}}[\rho](t)}{\delta \rho(r, t)}$$

mit

$$\begin{aligned} A_{\text{xc}}[\rho] &= B_s[\rho] - B[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int dr \int dr' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} \\ B[\rho] &= \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{U} | \Psi[\rho](r, t) \rangle \\ \hat{U} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ B_s[\rho] &= \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi[\rho](r, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} | \Phi[\rho](r, t) \rangle \end{aligned}$$

wobei $\Phi[\rho]$ die Slaterdeterminante der Kohn–Sham Orbitale ist. Das Austausch- und Korrelationspotential hat also eine komplizierte Zeitabhängigkeit und ist auch abhängig von der Anfangsbedingung zur Zeit t_0 . Die meist gebrauchte Approximation lässt diese Zeitabhängigkeit fallen und man erhält die sogenannte adiabatische Approximation

$$V_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r, t)} .$$

Das Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ ist jetzt nur noch indirekt durch $\rho(r, t)$ zeitabhängig. Es hat sich weiter gezeigt, dass für die meisten Anwendungen in der Chemie das Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ durch die üblichen Funktionale der zeitunabhängigen Kohn–Sham Theorie ersetzt werden kann.

5.2 Störungstheorie

Wir betrachten die zeitabhängige Kohn–Sham Gleichung in einer orthogonalen Basis $\{\phi_p(r)\}$ von M Funktionen

$$\sum_q (F_{pq\sigma} P_{qr\sigma} - P_{pq\sigma} F_{qr\sigma}) = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr\sigma} ,$$

wobei die Dichtematrix P idempotent sein muss

$$\sum_q P_{pq\sigma} P_{qr\sigma} = P_{pr\sigma}$$

und $\sum_{\sigma} \text{Tr}(P_{\sigma}) = N$ (die Anzahl der Elektronen) gelten muss. p, q, r sind Basisfunktionsindizes und σ ist der Spinindex. Die Kohn–Sham Matrix F ist definiert als

$$F_{pq\sigma} = \int \phi_p^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} + V_{\text{ext}}(r, t) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \right) \phi_q(r) dr$$

Die Spindichte ρ_{σ} und die Dichtematrix sind durch die Beziehung

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{pq} P_{pq\sigma} \phi_p(r) \phi_q^*(r)$$

verbunden. Die Dichtematrizen $P_{pq\sigma}^{(0)}$ seien die Lösung der zeitunabhängigen Kohn–Sham Gleichung

$$\sum_q (F_{pq\sigma}^{(0)} P_{qr\sigma}^{(0)} - P_{pq\sigma}^{(0)} F_{qr\sigma}^{(0)}) = 0$$

Die Matrixelemente des Störoperators einer harmonischen Störung seien

$$g_{pq\sigma} = \frac{1}{2} [f_{pq\sigma} e^{-i\omega t} + f_{qp\sigma}^* e^{i\omega t}] ,$$

wobei f der Störoperator (z.B. der Dipoloperator) ist. Wir entwickeln die Dichtematrizen in erster Ordnung

$$P_{pq\sigma} = P_{pq\sigma}^{(0)} + P_{pq\sigma}^{(1)}$$

mit

$$P_{pq\sigma}^{(1)} = \frac{1}{2} [d_{pq\sigma} e^{-i\omega t} + d_{qp\sigma}^* e^{i\omega t}] .$$

Die Kohn–Sham Matrix ist in erster Ordnung, die ungestörte Matrix $F^{(0)}$ plus die Störung plus den Term induziert durch die Änderung der Dichte

$$F_{pq\sigma} = F_{pq\sigma}^{(0)} + g_{pq\sigma} + \sum_{rst} \frac{\partial F_{pq\sigma}}{\partial P_{rst}} P_{rst}^{(1)} .$$

Wir spezifizieren jetzt weiter, dass unsere Basis die kanonischen Orbitale des ungestörten Systems sind, d.h.

$$F_{pq\sigma}^{(0)} = \epsilon_{p\sigma} \delta_{pq}$$

und

$$\begin{aligned} P_{ij\sigma}^{(0)} &= \delta_{ij} \\ P_{ia\sigma}^{(0)} &= P_{ai\sigma}^{(0)} = P_{ab\sigma}^{(0)} = 0 \end{aligned}$$

wobei ϵ die Orbitalenergien sind und wir die Indices i, j für besetzte Orbitale, a, b für virtuelle Orbitale und p, q, r, s, t für beliebige Orbitale verwenden. Wir können nun alle unsere Definitionen in die zeitabhängige Kohn–Sham Gleichung einsetzen und die Terme, die mit $\exp(-i\omega t)$ multipliziert sind zusammenfassen und erhalten

$$\sum_q \left[F_{pq\sigma} d_{qr\sigma} - d_{pq\sigma} F_{qr\sigma} + \left(f_{pq\sigma} + \sum_{st\tau} \frac{\partial F_{pq\sigma}}{\partial P_{st\tau}} d_{st\tau} \right) P_{qr\sigma}^{(0)} - P_{pq\sigma}^{(0)} \left(f_{qr\sigma} + \sum_{st\tau} \frac{\partial F_{qr\sigma}}{\partial P_{st\tau}} d_{st\tau} \right) \right] = \omega d_{pr\sigma}$$

Die Idempotenz-Bedingung für P verlangt, dass

$$d_{ij\sigma} = d_{ab\sigma} = 0 .$$

Es sind also nur die Blöcke, die besetzte mit virtuellen Orbitalen verbinden von Null verschieden. Wir führen neue Bezeichnungen ein

$$\begin{aligned} d_{ai\sigma} &= x_{ai\sigma} \\ d_{ia\sigma} &= y_{ai\sigma} \end{aligned}$$

und erhalten die beiden Gleichungen

$$\epsilon_{a\sigma} x_{ai\sigma} - x_{ai\sigma} \epsilon_{i\sigma} + \left[f_{ai\sigma} + \sum_{bj\tau} \left(\frac{\partial F_{ai\sigma}}{\partial P_{bj\tau}} x_{bj\tau} + \frac{\partial F_{ai\sigma}}{\partial P_{jb\tau}} y_{bj\tau} \right) \right] = \omega x_{ai\sigma}$$

und

$$\epsilon_{i\sigma} y_{ai\sigma} - y_{ai\sigma} \epsilon_{a\sigma} - \left[f_{ia\sigma} + \sum_{bj\tau} \left(\frac{\partial F_{ia\sigma}}{\partial P_{bj\tau}} x_{bj\tau} + \frac{\partial F_{ia\sigma}}{\partial P_{jb\tau}} y_{bj\tau} \right) \right] = \omega y_{ai\sigma} .$$

Diese Gleichungen können wir in Matrixform schreiben (für $f_{ai\sigma} = f_{ia\sigma}$)

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mathbf{f} \\ \mathbf{f} \end{pmatrix} .$$

Die Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{B} sind definiert als

$$A_{ai\sigma,bj\tau} = \delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}(\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\tau}) + \frac{\partial F_{ai\sigma}}{\partial P_{bj\tau}}$$

$$B_{ai\sigma,bj\tau} = \frac{\partial F_{ai\sigma}}{\partial P_{jb\tau}} .$$

Das lineare Gleichungssystem kann jetzt für eine gegebene Störung bei verschiedenen Frequenzen ω gelöst werden und so eine frequenzabhängige Eigenschaft des Moleküls bestimmt werden. Die Polarisierbarkeit in z-Richtung ist z.B. gegeben durch

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{E} \int z\rho_1(r, \omega) dr$$

wobei E die elektrische Feldstärke ist und ρ_1 die zu $P^{(1)}$ gehörige Elektrodendichte.

5.3 Anregungsenergien

Aus der Theorie der Wechselwirkung von elektrischen Feldern mit Molekülen ist die Formel für die Berechnung der mittleren Polarisierbarkeit bekannt

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Tr}(\alpha) = \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

f_i ist die Oszillatorstärke und ω_i die Anregungsenergie des Zustandes i . Diese Formel besitzt also Pole bei $\omega = \omega_i$. Die im letzten Abschnitt berechnete Formel für die Polarisierbarkeit hat ebenfalls Pole und wir können die Frequenzen, bei denen diese Pole auftreten berechnen. Die Bedingung ist, dass die linke Seite des lineare Gleichungssystems verschwindet, d.h. es muss gelten

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} .$$

Die Lösungen ω dieser Gleichung können also als Anregungsenergien interpretiert werden.

Für reelle Matrizen A und B können wir die Gleichungen weiter umformen. Wir addieren und subtraieren die untere und obere Gleichung

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega(\mathbf{X} - \mathbf{Y})$$

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{X} - \mathbf{Y}) = \omega(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) .$$

Wir führen die neuen Bezeichnungen

$$\begin{aligned}\mathbf{U} &= \mathbf{X} + \mathbf{Y} \\ \mathbf{V} &= \mathbf{X} - \mathbf{Y}\end{aligned}$$

ein und setzen die Lösung der ersten Gleichung nach \mathbf{V} in der zweiten Gleichung ein und erhalten

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{U} = \omega^2\mathbf{U} .$$

Die entsprechende Gleichung für \mathbf{v} lautet

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{A} - \mathbf{B})\mathbf{V} = \omega^2\mathbf{V} .$$

\mathbf{U} und \mathbf{V} sind also die rechts und links Eigenvektoren mit den Eigenwerten ω^2 zu der nicht-symmetrischen Matrix $(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})$.

Übergang	TDDFT	CASPT2	Experiment
s-Tetrazin			
${}^1B_{3u}$	1.90	1.96	2.25
1A_u	2.90	3.06	≈ 3.4
${}^1B_{1u}$	5.54	4.89	4.97
Cyclo-Pentadien			
1B_2	5.02	5.27	5.26
1A_2	5.54	5.65	5.68
Thiophen			
1A_1	5.64	5.33	5.33
1B_2	5.65	5.72	5.64

6 Literatur

1. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
2. R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990);
3. W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemists's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000)
4. E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka, in *Density Functional Theory*, Springer Series in Topics in Current Chemistry, Vol. 181, edited by R. F. Nalewajski (Springer, Heidelberg, 1996).
5. M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, Vol. 1, edited by D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995).
6. M. E. Casida, in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 4, edited by J. M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996).