

Ab-initio kontra Dichtefunktionale: Das Problem des Ladungstransfers.

Timo Fleig

Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

16. März 2009



Übersicht

I. Einführung

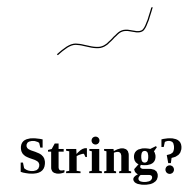
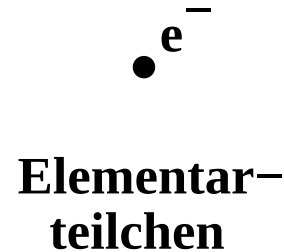
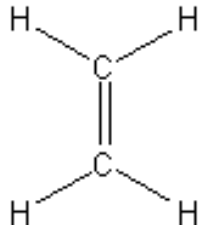
II. Theoretische Grundlagen/Grundbegriffe

III. Ladungstrennungsproblem und Analyse

IV. Zusammenfassung und Fazit

I. Atome und Moleküle

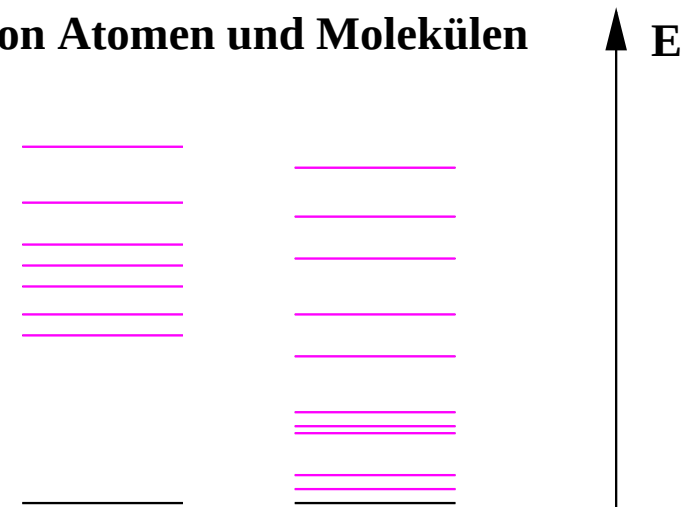
“Mikroskopische” Systeme



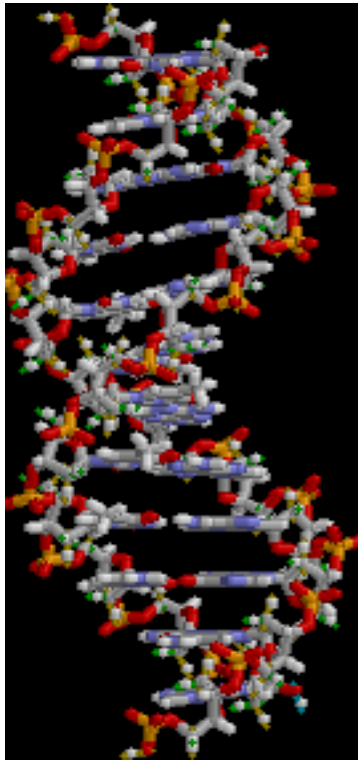
Quantenmechanik liefert Beschreibung

- Quantisierung gebundener Systeme
- Spektrum diskreter Energien
- Grundzustand, **angeregte** Zustände $\longrightarrow$
- Bedeutung des **angeregten** Zustandes?

Elektronische Zustände von Atomen und Molekülen

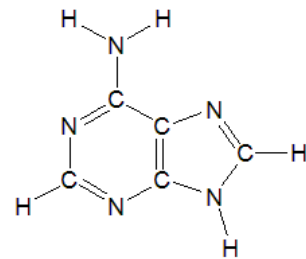


I. Angeregter Zustand — DNA-Bausteine

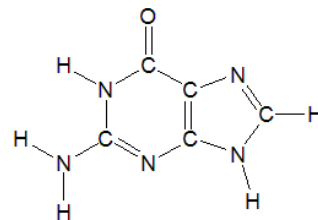


Strang der DNA

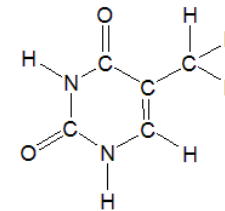
- Bestimmte Abschnitte der DNA (Gene), kodieren genetische Informationen.
- 4 Nukleobasen bilden Paare:



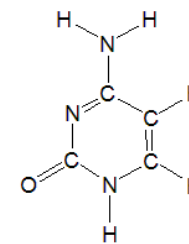
Adenin



Guanin

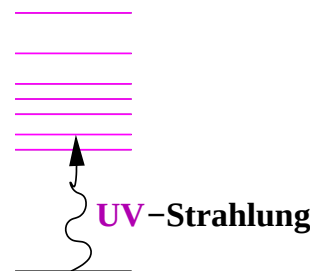


Thymin



Cytosin

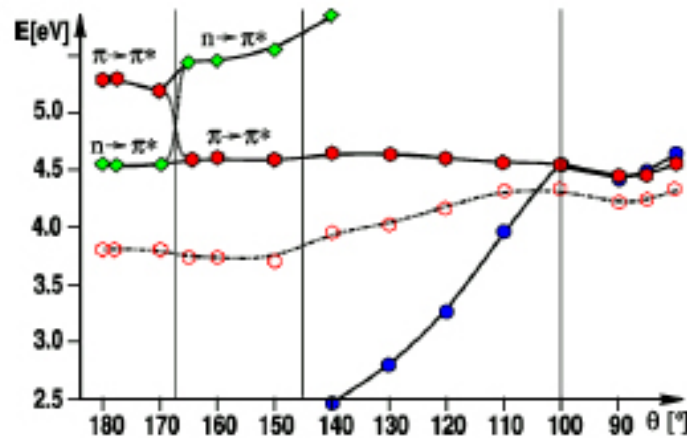
Anregung mit Sonnenlicht
(UV).



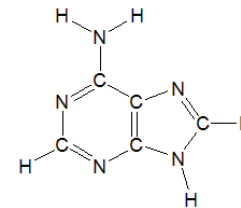
⇒ Zerfall? Zerstörung?

I. Angeregter Zustand — DNA-Bausteine

Möglicher Relaxationspfad
des Adenin-Moleküls



C M Marian, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 104314



Adenin

- Schnelle strahlungslose Relaxation in den Grundzustand
- Via konische Durchschneidung
- Photostabilität der DNA

Essentielles Wissen für Verständnis:

- Charakter angeregter Zustände (Orbitalbeteiligung, Anregungsklasse)
- Genaue energetische Lage angeregter Zustände

I. Angeregter Zustand — Ladungstransfer (CT)

Zink-Bacteriochlorin-Bacteriochlorin-Komplex

A Dreuw, M Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007-4016

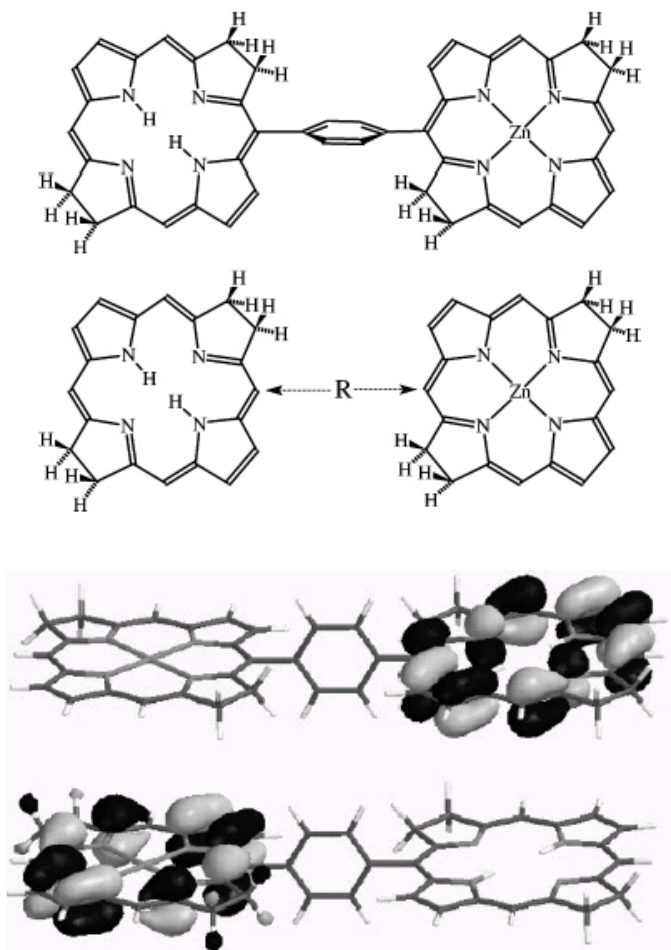
Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
(TDDFT, BLYP-Funktional, 6-31G*):

Anregungsenergien [eV]

ZnBC-BC-Komplex

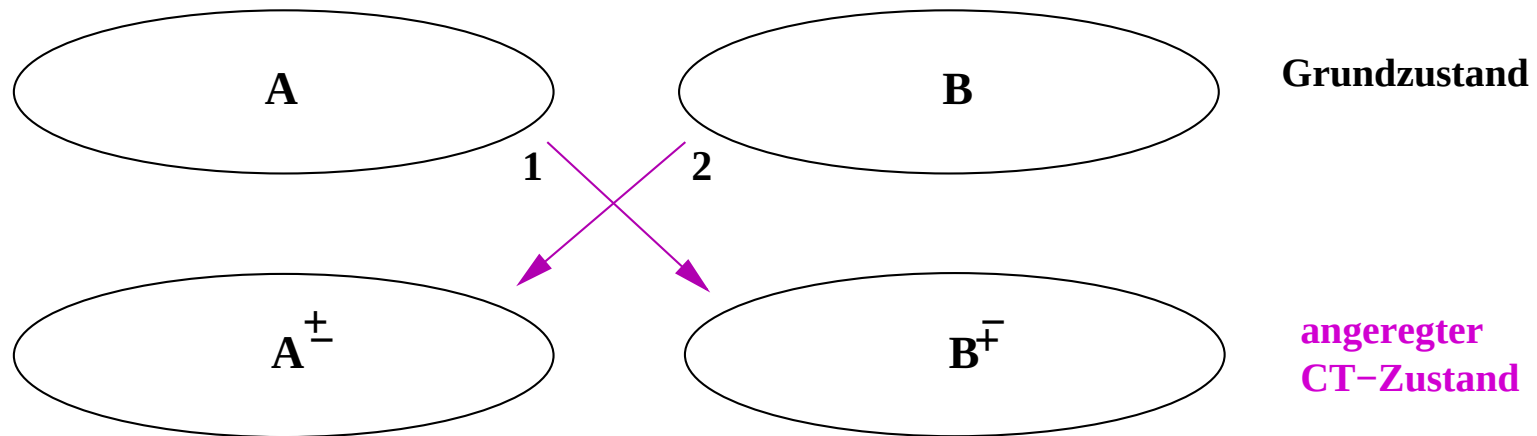
Monomere

Zust.	Voll	Modell	Übergang	Theorie	Exp.
S₁	1.33	1.32	ZnBC → BC		
S₂	1.46	1.47	BC → ZnBC		
S₃	1.86	1.90	BC → ZnBC		
S₄	1.94	1.96	ZnBC → BC		
S ₅	2.05	2.07	$\pi - \pi^*$ ZnBC	2.07	1.65
S ₆	2.09	2.12	$\pi - \pi^*$ BC	2.10	1.6
S ₇	2.38	2.40	$\pi - \pi^*$ BC	2.39	2.3
S ₈	2.42	2.46	$\pi - \pi^*$ ZnBC	2.44	2.2
S₉	2.43	2.42	ZnBC → BC		

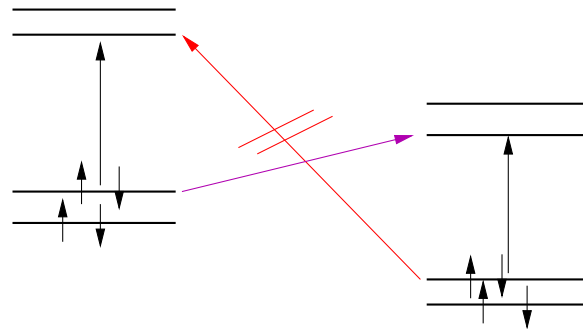


I. Angeregter Zustand — Ladungstransfer (CT)

Schematisch



Mögliche simple Erklärung?

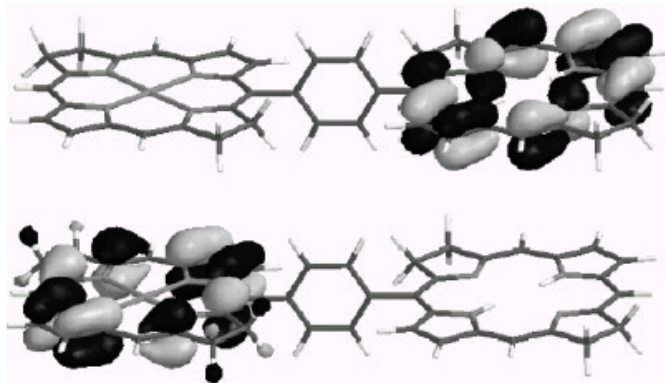
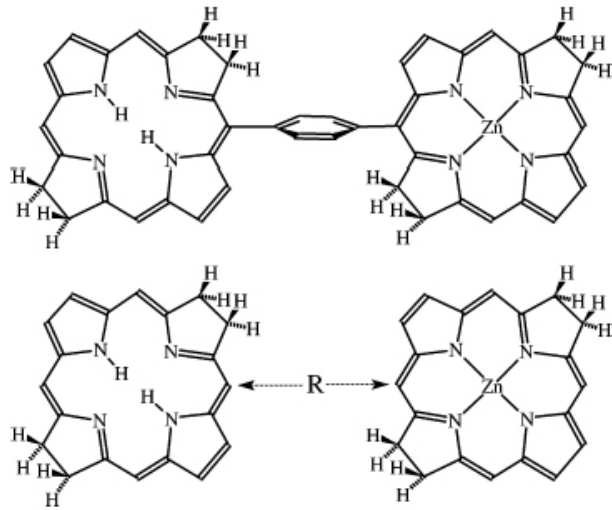


I. Angeregter Zustand — Ladungstransfer (CT)

Zink-Bacteriochlorin-Bacteriochlorin-Komplex

A Dreuw, M Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007-4016

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
(TDDFT, BLYP-Funktional, 6-31G*):



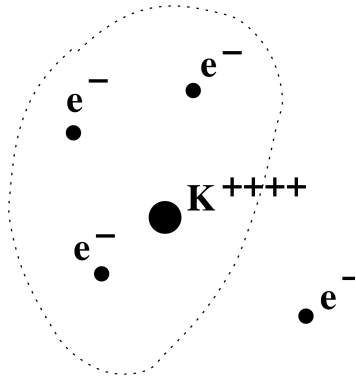
Zust.	Anregungsenergien [eV] ZnBC-BC-Komplex			Monomere	
	Voll	Modell	Übergang	Theorie	Exp.
S_1	1.33	1.32	ZnBC $\rightarrow$ BC		
S_2	1.46	1.47	BC $\rightarrow$ ZnBC		
S_3	1.86	1.90	BC $\rightarrow$ ZnBC		
S_4	1.94	1.96	ZnBC $\rightarrow$ BC		
S_5	2.05	2.07	$\pi - \pi^*$ ZnBC	2.07	1.65
S_6	2.09	2.12	$\pi - \pi^*$ BC	2.10	1.6
S_7	2.38	2.40	$\pi - \pi^*$ BC	2.39	2.3
S_8	2.42	2.46	$\pi - \pi^*$ ZnBC	2.44	2.2
S_9	2.43	2.42	ZnBC $\rightarrow$ BC		

$\Rightarrow$ Spektrum ist qualitativ falsch!

II. Hartree-Fock-Theorie

“in a nutshell”

Zentralfeldnäherung



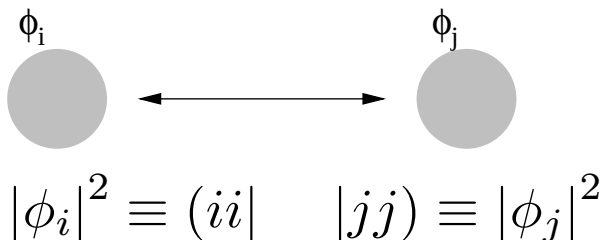
Hartree-Fock-Gleichungen

$$\left[\hat{h} + \sum_j^{N/2} 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

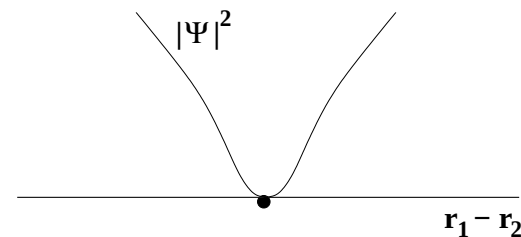
$\hat{h}$ Kinetische Energie der Elektronen,
Kern-Elektron-Anziehung

Hartree-Fock-Potential: $\hat{v}_{HF}^{eff} = \sum_j^{N/2} 2\hat{J}_j - \hat{K}_j$

J Coulomb-Wechselwirkung
von Ladungsdichten



K Quantenmechanische Korrektur,
Austauschterm



II. Hartree-Fock-Theorie

Formalia

“Closed-shell” Hartree-Fock-Energie:

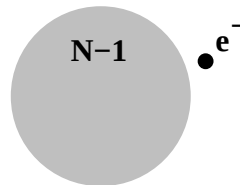
$$E_0 = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{N/2} 2J_{ij} - K_{ij}$$

Coulombintegral $J_{ij} = (ii|jj) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2)$

Austauschintegral $K_{ij} = (ij|ji) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2)$

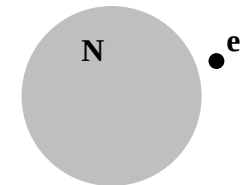
Ionisierungspotential

$$IP = {}^{N-1}E_i - {}^N E_0 = -\varepsilon_i$$



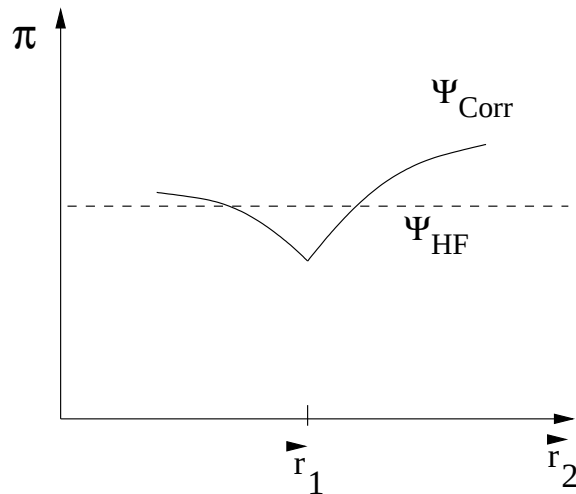
Elektronenaffinität

$$EA = {}^N E_0 - {}^{N+1}E_a = -\varepsilon_a$$



II. Elektronenkorrelation

Das “Coulomb-Loch”

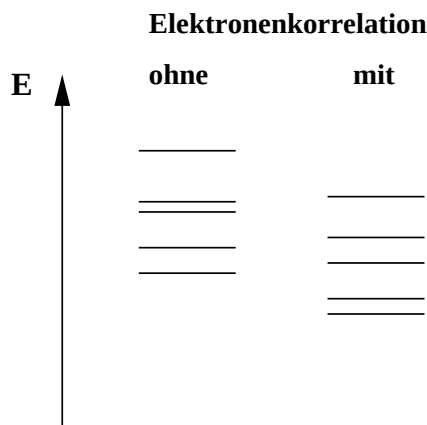


π Wahrscheinlichkeitsdichte für zwei Elektronen

Keine Elektronenkorrelation in Hartree-Fock-Theorie

Bedeutung: Nahezu alle chem. und phys. Eigenschaften.

Beispiel: Anregungsenergien



- Typische Fehler: 3 – 15%
- “Unkorrelierte” Anregungsenergien zu hoch
- Meist falsche Reihenfolge der Zustände

II. Dichtefunktionaltheorie

“in a nutshell”

Energie als Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$v(\vec{r})$ Externes Potential (Kerne)

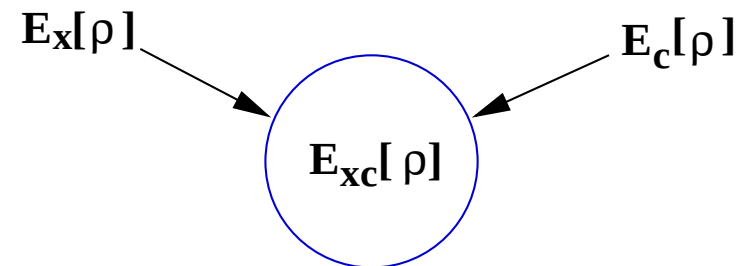
T_S Kinetische Energie für Referenzsystem (homogenes Elektronengas)

J Coulombwechselwirkung mit Ladungsdichte

E_{xc} Austausch-Korrelationsfunktional

Parameterisierung an Modellsystemen $\rightarrow$ empirische Methode

$$v_J[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$



II. Dichtefunktionaltheorie

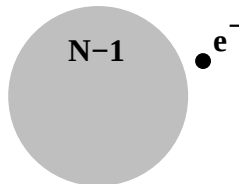
KS-Orbitalenergien

Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + v_{KS}^{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r})$$

Ionisierungspotential

$$IP \approx -\varepsilon_i^{KS}$$



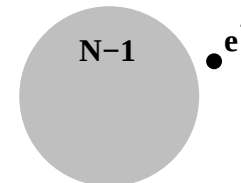
$$v_{KS}^{eff} = v_{KS}^{eff}(\rho(\vec{r}))$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2$$

ρ definiert Elektronenzahl N .

Elektronenaffinität

$$EA \neq -\varepsilon_a^{KS}$$



- ε_i^{KS} wie ε_i^{HF} Näherung für IP .

- ϕ_a^{KS} physikal. brauchbarer als ϕ_a^{HF}
- ε_a^{KS} kein guter Wert für EA .

II. Elektronenkorrelation

Ab-initio-Ansätze

“Ab initio” – “von Anfang an”

1. **Reine Theorie:** Keine Verwendung experimenteller (Referenz-)Daten
2. **Abstraktion:** Keine Verwendung von Modellsystemen

1. Konfigurationswechselwirkung (CI)

$$|\Phi_0^{CI}\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} c_{ijk}^{abc} |\psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

mit $|\psi_0\rangle$ der HF-Referenzdeterminante

mit $|\psi_i^a\rangle$ Einfachanregungen

mit $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$ Doppelanregungen etc. bzgl. ψ_0 .

2. Coupled-Cluster (CC)

$$|\Phi^{CC}\rangle = |\Phi^{CC}\rangle (t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots, t_i^a \cdot t_j^b, t_i^a \cdot t_{ij}^{ab}, \dots)$$

III. CT-Zustände mit DFT

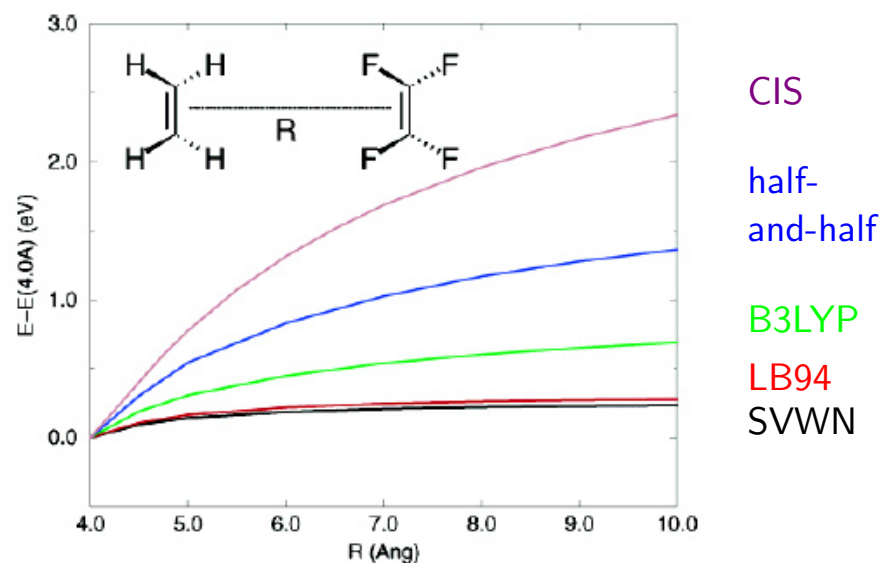
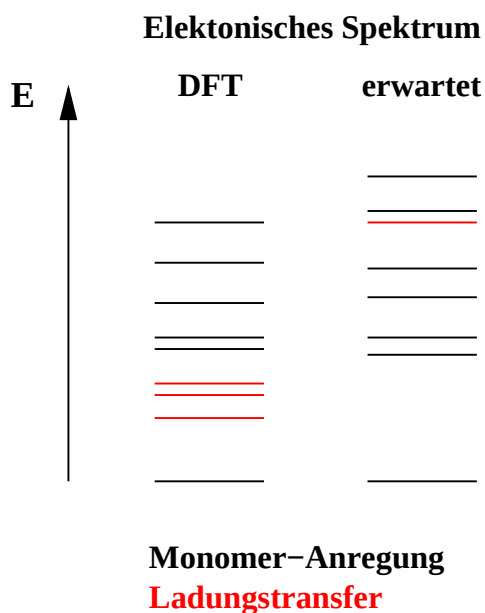
Befund

Problem 1:

CT-Anregungsenergien sind erheblich zu klein.

Problem 2:

CT-Zustände zeigen falsches langreichweitiges Verhalten.

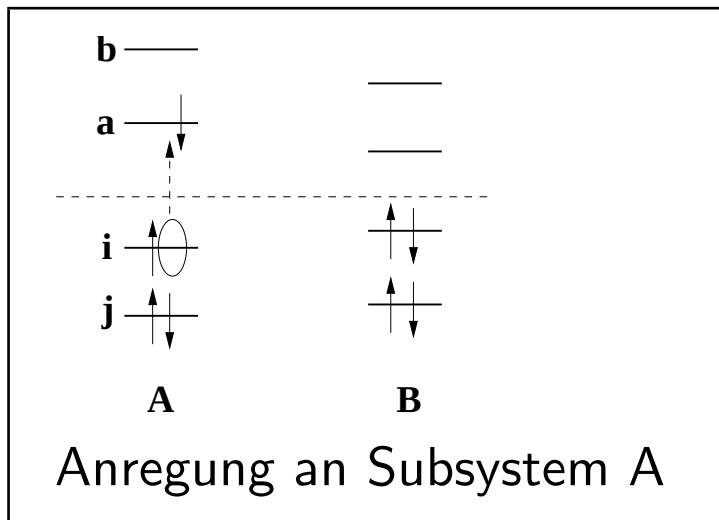


1. A Dreuw, M Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009-4037
2. A Dreuw, M Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007-4016
3. A Dreuw, J L Weisman, M Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943-2946

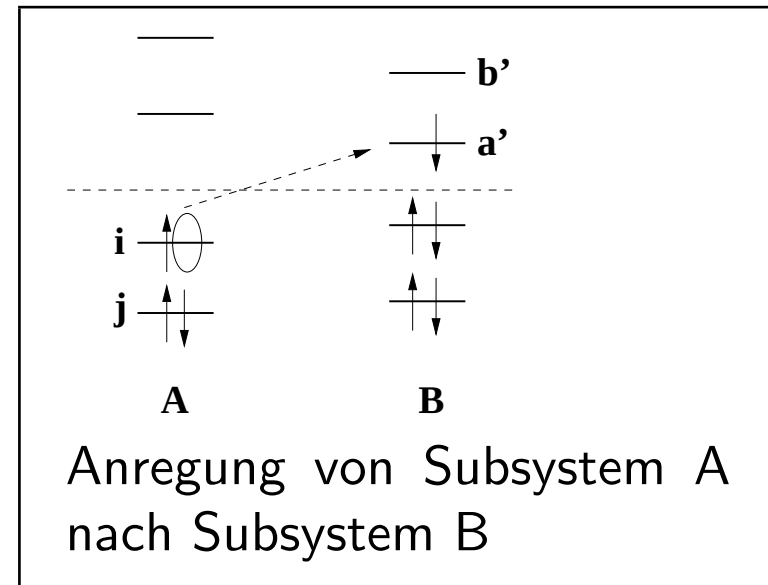
III. CT-Zustände

Definitionen

Fallunterscheidung valenzangeregter Zustände:



Keine Ladungstrennung

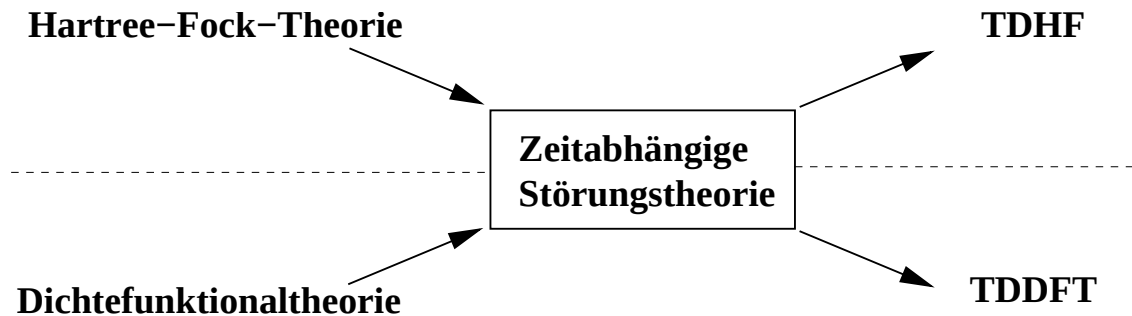


Ladungstrennung

- $i, j, a, b, \dots$ Hartree-Fock oder Kohn-Sham-Orbitale $\phi_k^{HF/KS}$
- Spin spielt keine explizite Rolle (Singulettanregungen)

III. TDHF/TDDFT-Gleichungen

'TD': Time-Dependent



TDHF/TDDFT-Gleichungen:

$$\begin{bmatrix} \textcolor{violet}{A} & \textcolor{blue}{B} \\ \textcolor{blue}{B}^* & \textcolor{violet}{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix}$$

ω Anregungsenergien

$\textcolor{blue}{B}$ Maß für Korrelation im Grundzustand

X, Y Lösungsvektoren

$\textcolor{violet}{A}$ Hauptbeitrag zu Anregungsenergien

Vergleichende Analyse liefert Aufschluss.

III. Analyse. TDHF

Explizite Matrixelemente in TDHF-Gleichungen:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - (ij|ab)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) - (ib|aj)$$

$i, j, \dots$ besetzte Orbitale

$a, b, \dots$ virtuelle Orbitale

Voraussetzungen:

1. CT-Zustand, d.h. $i, j, \dots$ an Subsystem A; $a, b, \dots$ an Subsystem B
2. Separierte Subsysteme, d.h. $(\varphi_i^A(\vec{r}_1)^* \varphi_a^B(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} \approx 0$.

Damit Reduktion zu:

$$A_{ia,jb} \approx \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) - (ij|ab)$$

$$B_{ia,jb} \approx 0$$

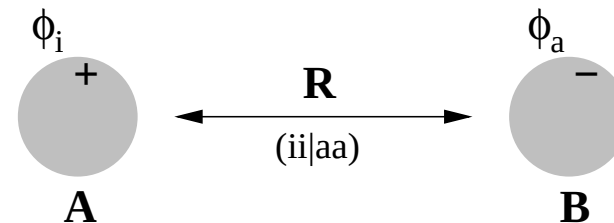
III. Analyse. TDHF

Entscheidend: Diagonalmatrixelement ($i = j, a = b$):

$$A_{ia,ia} \approx \varepsilon_a - \varepsilon_i - (ii|aa)$$

Interpretation:

- $\varepsilon_i \approx$ Ionisierungspotential (IP) (Koopmans' Theorem)
- $\varepsilon_a \approx$ Elektronenaffinität (EA) (KT)
- $(ii|aa)$ Teilchen-Loch-Anziehung gemäß



(Formal: HF-Austauschterm!)

- $\varepsilon_a - \varepsilon_i \approx T_e^{CT}$ in guter Näherung
- $-(ii|aa)$ korrektes langreichweitiges Verhalten im CT-Zustand

$\Rightarrow$ **TDHF beschreibt CT-Anregungsenergien qualitativ korrekt!**

III. Analyse. TDDFT

Explizite Matrixelemente in TDDFT-Gleichungen:

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS}) + (ia|jb) - (ia|f_{xc}|jb)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj)$$

$$\text{mit } f_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r'})}$$

Antwort des Austausch-Korrelationspotentials auf externe Störung
ersetzt formalen Austauschterm aus der TDHF-Theorie

Mit Voraussetzungen (CT-Zustand, Separation), d.h. $(\varphi_i^A(\vec{r}_1)^* \varphi_a^B(\vec{r}_1)) \Big| \frac{1}{r_{12}} \approx 0$:

$$A_{ia,jb} \approx \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS})$$

$$B_{ia,jb} \approx 0$$

III. Analyse. TDDFT

Diagonalmatrixelement ($i = j, a = b$):

$$A_{ia,ia} \approx \varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS}$$

$-\varepsilon_i^{KS} \approx$ Ionisierungspotential (IP)

$-\varepsilon_a^{KS} \neq$ Elektronenaffinität (EA)

- **→ Problem 1:**

Energiedifferenz qualitativ falsch für T_e^{CT} !
(LUMO zu tief, Differenz zu klein, ω zu klein!)

- **→ Problem 2:**

Attraktiver Coulombterm fehlt!

$\Rightarrow$ falsches Abstandsverhalten des CT-Zustandes (konstant)



$\varepsilon_i^{KS}, \varepsilon_a^{KS}$ nur schwach von R abhängig

III. Tiefere Analyse. Selbstwechselwirkung

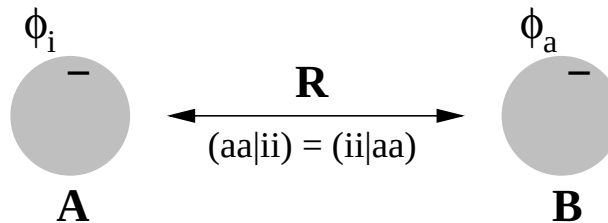
Problem liegt in ε_a (wg. Vorüberlegungen).

In HF-Theorie:

$$\varepsilon_a = 2h_{aa} + \sum_{j=1}^N \{2(aa|jj) - (aj|ja)\}$$

$$\varepsilon_a^{CT} \approx 2h_{aa} + \sum_{j=1}^N 2(aa|jj)$$

- $\sum_{j=1}^N$ über alle besetzten Orbitale j , d.h. $(aa|ii)$ zweimal enthalten!



- Artificielle Selbstwechselwirkung ($N + 1$ -Elektronensystem!), jedoch:
- **exakte** Aufhebung mit langreichweitigen Beitrag $-(ii|aa)$ (formaler Austauschterm)!

III. Tiefere Analyse.

Korrolar

Hartree-Fock-Theorie

$$J_{aa} - K_{aa} = (aa|aa) - (aa|aa) = 0$$

Exakte Aufhebung von Coulomb- und Austauschtermen

Dichtefunktionaltheorie

$$E_{xc}[\rho] + J[\rho]$$

E_x

J

unterschiedliche Parameterisierung

$\Rightarrow$ **Keine** exakte Aufhebung

- **Keine Selbstwechselwirkungsfehler** in TDHF-Anregungsenergien
- **Selbstwechselwirkungsfehler** in TDDFT-Anregungsenergien

Ultimative Heilung:

Exaktes Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$
(unbekannt!)

Können Mischansätze helfen?

III. Hybridansatz. Formulierung

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - (ij|ab)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) - (ib|aj)$$

$$c_{\text{HF}} = 1$$

TDHF-Matrixelemente

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - c_{\text{HF}} (ij|ab) + (1 - c_{\text{HF}}) (ia|f_{xc}|jb)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) - c_{\text{HF}} (ib|aj) + (1 - c_{\text{HF}}) (ia|f_{xc}|bj)$$

$$c_{\text{HF}} = 0$$

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - (ia|f_{xc}|jb)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj)$$

TDDFT-Matrixelemente

III. Hybridansatz. Auswirkung

$$c_{HF} = 0.2$$

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS}) + (ia|jb) - 0.2 (ij|ab) + 0.8 (ia|f_{xc}|jb)$$

$$B_{ia,jb} = (ia|bj) - 0.2 (ib|aj) + 0.8 (ia|f_{xc}|bj)$$

Langreichweitig, CT-Zustand $\Rightarrow$

$$A_{ia,jb} \approx \delta_{ij}\delta_{ab} (\varepsilon_a^{KS} - \varepsilon_i^{KS}) - 0.2 (ij|ab)$$

$$B_{ia,jb} \approx 0$$

CIS

half-and-half

B3LYP

LB94

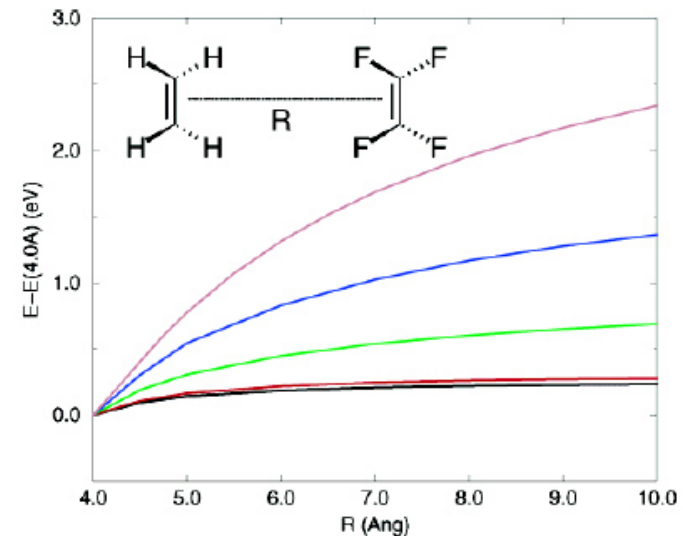
SVWN

50% v_x^{HF}

20% v_x^{HF}

0% v_x^{HF}

0% v_x^{HF}

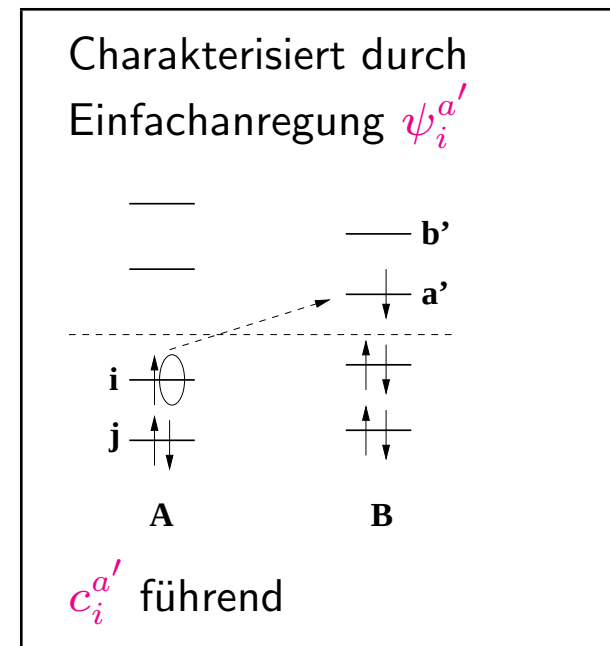
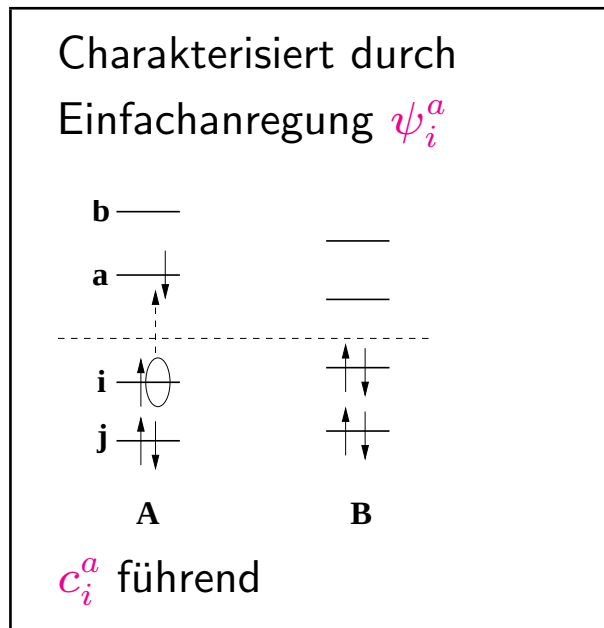


$\Rightarrow$ Hybridfunktionale sind keine befriedigende Lösung!

III. Wellenfunktionsbasierter Ansatz

$$|\Phi_0^{CI}\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} c_{ijk}^{abc} |\psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

$$|\Phi_{CT}^{CI}\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{\substack{i<j<k \\ a<b<c}} c_{ijk}^{abc} |\psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$



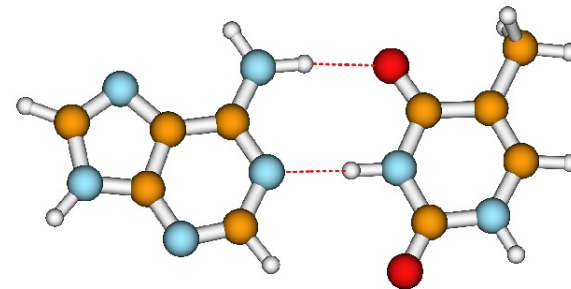
- Gleichbehandlung aller (beschriebenen) Zustände
- CIS, CISD, etc. beschreiben CT-Zustände qualitativ richtig.

III. Aktuelles Beispiel

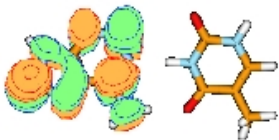
- **SFB 663**
- Teilprojekt C3

- Hochgenaue Anregungsenergien mit ab-initio-Methoden
- Ladungstransferzustände von Nukleobasenpaaren

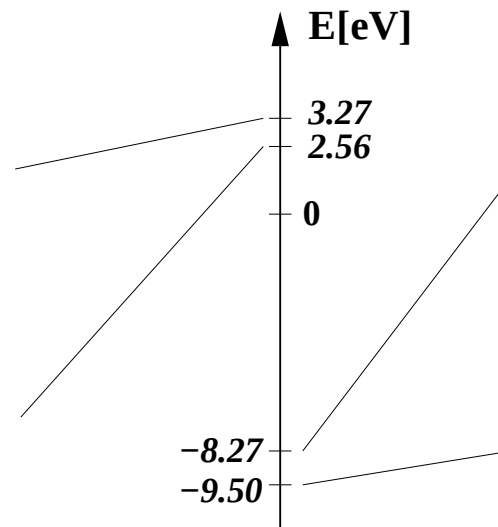
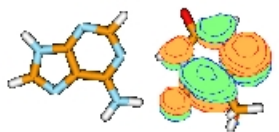
Adenin-Thymin (AT) Basenpaar,
Watson-Crick Struktur



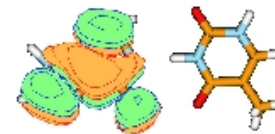
LUMO Adenin



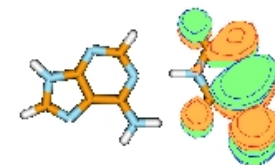
LUMO Thymin



HOMO Adenin



HOMO Thymin



III. Aktuelles Beispiel

Adenin-Thymin (AT) Basenpaar, Watson-Crick Struktur

RI-TDDFT (SVWN), TZVP				RI-CC2, TZVP			
Zust.	System	Charakter	T_e [eV]	Zust.	System	Charakter	T_e [eV]
S₁	A→T	$\pi - \pi^*$	3.30	S ₁	AT→T	$n - \pi^*$	5.12
S₂	A→T	$n - \pi^*$	3.74	S ₂	A→A	$\pi - \pi^*$	5.26
S ₃	T→T	$n - \pi^*$	4.21	S ₃	A→A	$\pi - \pi^*$	5.31
S₄	T→A	$\pi - \pi^*$	4.33	S ₄	A→A	$\pi - \pi^*$	5.41
S ₅	A→A	$n - \pi^*$	4.37		T→T	$\pi - \pi^*$	
S ₆	T→T(A)	$\pi - \pi^*$	4.52	S ₅	A→A	$n - \pi^*$	5.46
S ₇	A→A	$\pi - \pi^*$	4.53	S ₆	A→A	$n - \pi^*$	5.96
S ₈	AT→T	$n/\sigma - \pi^*$	4.59	S₇	A→T	$\pi - \pi^*$	6.17
S₉	A→T	$\pi - \pi^*$	4.61	S ₈	AT→T	$n - \pi^*$	6.31
				S ₉	AT→A	$n - \pi^*$	6.51

- DFT: Unphysikalisch tief liegende CT-Zustände
- CC2: Physikalisch korrektes Spektrum

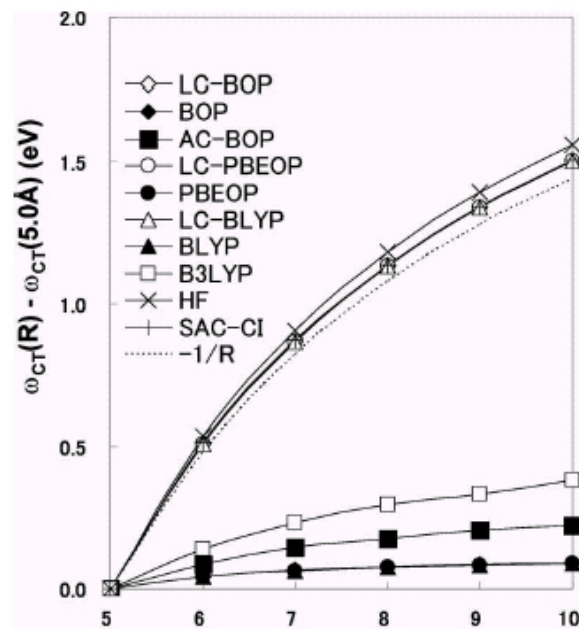
III. Verbesserungen der DFT für CT-Probleme

1. Long-range Corrected (LC) BLYP

Y Tawada, T Tsuneda, S Yanagisawa, T Yanai, K Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425-8433

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{in } E_{xc}}{erf(\mu r_{12})} + \frac{\text{in } E_x}{erf(\mu r_{12})}$$

Fehlerfunktion für langreichweitigen Teil



Ethen-TF-Ethen

+ Langreichweitig korrekt

+ CT-Anregungsenergie [eV]

LC-BLYP	Exp.
12.45	12.5

- μ geeicht an Satz zweiatomiger Moleküle

- $E_{x/c}[\rho]$ muss neu parameterisiert werden

III. Verbesserungen der DFT für CT-Probleme

2. Coulomb Attenuated Method (CAM)-B3LYP

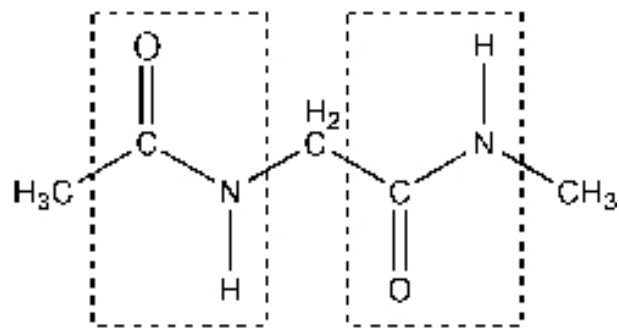
T Yanai, D P Tew, N C Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51-57

Variable Aufspaltung:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \operatorname{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

α HF-Austausch über gesamte Reichweite von $\frac{1}{r_{12}}$

β DFT-Austausch (via E_{xc}) über gesamte Reichweite von $\frac{1}{r_{12}}$



T_{CT} [eV]	BLYP	LC-BLYP	CAM-B3LYP	CASPT2
$n_1 - \pi_2^*$ CT	4.60	8.38	7.88	7.92

Ergebnisse variieren stark mit α , β .

IV. Zusammenfassung und Fazit (1)

- Reine Dichtefunktionale können angeregte Zustände mit Ladungstransfer nicht korrekt beschreiben.
- Hybridfunktionale (mit partiellem HF-Austauschbeitrag) liefern eine nur unwesentliche Verbesserung.
- Analyse des Fehlers:
 1. Differenz von Orbitalenergien $\Rightarrow$ zu kleine Anregungsenergien
 2. Fehlender attraktiver Coulombterm $\Rightarrow$ falsches langreichweitiges Verhalten

Identifikation: Selbstwechselwirkungsfehler in DFT

Tiefer Grund: Approximative Bestimmung von Dichtefunktionalen

IV. Zusammenfassung und Fazit (2)

Weitere Schwächen der DFT (im Zusammenhang mit CT-Problematik):

- Beschreibung von Rydbergzuständen (→ CAM-B3LYP)
- Valenzzustände ausgedehnter π -Systeme (→ CAM-B3LYP)
- Molekulare Hyperpolarisierbarkeiten
- Doppelt-angeregte Zustände

Dichtefunktionaltheorie ist auch heute noch keine universell anwendbare quantenchemische Methode.

Ab-initio-Methoden sind universell anwendbar, jedoch weniger effizient in der Behandlung der Elektronenkorrelation.