ETH zürich

ETH Library

Electron density in quantum chemistry

Doctoral Thesis

Author(s):
Fux, Samuel

Publication date:
2011

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-006847561

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

DISS. ETH Nr. 20112

Electron Density in Quantum Chemistry

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by
Samuel Fux
MSc Chemie, ETH Zurich
born 03.05.1984

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Markus Reiher, examiner
Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner

2011

I. Zusammenfassung

Im Allgemeinen lässt sich ein N-Elektronen-System quantenmechanisch auf zwei verschiedene, im Prinzip äquivalente, Arten beschreiben. Die Klasse der wellenfunktionsbasierten Methoden beschreibt ein System durch eine elektronische Wellenfunktion, die von $3N$ räumlichen Koordinaten sowie N zusätzlichen Spinkoordinaten abhängt. Diese Wellenfunktion ist ein hochdimensionales komplexes Objekt, welches zwar für jedes System eindeutig definiert, aber für grössere Systeme schwer zu handhaben ist.

Andererseits ist ein System mit allen seinen Eigenschaften ebenfalls durch seine Grundzustandselektronendichte eindeutig bestimmt. Diese Beschreibung hat den Vorteil, dass die Elektronendichte nur von den drei kartesischen Raumkoordinaten abhängt. Somit ist es im Prinzip möglich ein $4N$-dimensionales Problem auf ein dreidimensionalen Problem zu reduzieren, was den Rechenaufwand quantenchemischer Studien massgeblich verringert und die Analyse grosser Systeme erlaubt. Da noch nicht für alle Teile des Energiefunktionals geschlossene analytische Ausdrücke bekannt sind, haftet der Dichtefunktional-Theorie (DFT) der teilweise unberechtigte Makel einer approximativen, schwer handhabbaren Methode an. Nichtsdestotrotz hat sich die DFT durch die Entwicklung von immer besseren Approximationen für die unbekannten Beiträge im Energiefunktional zu einer Standardmethode für die Analyse von grossen Systemen etabliert.

Da die Grundzustandselektronendichte ein System eindeutig definiert, sind durch sie auch alle molekularen Eigenschaften bestimmt. Die elektronische Energie kann in einem störungstheoretischen Ansatz als Taylorreihe entwickelt werden, was molekulare Eigenschaften als Energieableitungen nach einem Störungsparameter zugänglich macht. Für einige spektroskopische Techniken kann die Berechnung von spektroskopischen Parametern, als Alternative zu der Energieableitung, auch auf einfache chemische Deskriptoren wie z. B. die Kontaktdichte (Elektronendichte am Ort des Atomkerns) zurückgeführt werden. Die Kontaktdichte wird im dritten Kapitel dieser Arbeit ausführlich untersucht für verschiedene Systeme, wie zum Beispiel die Serie $HgF_n (n = 1, 2, 4)$ von Quecksilberfluoriden, wobei sowohl absolute als auch relative Kontaktdichten am Ort des Hg-Kerns im Rahmen von relativistischen Vier-, Zwei- und Ein-Komponenten-Methoden betrachted werden. Desweiteren werden das Gold-Atom und dessen Fluoride und Hydride (AuH, AuH_3, AuF, AuF_3) untersucht, wobei der Fokus auf der Abhängigkeit der Kontaktdichte von der Struktur liegt. Die Korrelation zwischen der Kontaktdichte und der experimentell bestimmten chemischen Isomerieverschiebung in der Mössbauerspektroskopie wird im vierten Kapitel anhand einer Auswahl von 14 Eisenkomplexen thematisiert.

In den meisten quantenchemischen Methoden wird die Elektronendichte aus einer Wellenfunktion berechnet und ist somit von der Wahl des Hamilton-Operators und dem Ansatz für die Wellenfunktion abhängig. Hier wurden Elektronendichteverteilungen von Kohn–Sham (KS) DFT-Berechnungen mit Ergebnissen aus wellenfunktionsbasierten Methoden verglichen. Für Subsystemansätze der DFT, wie dem Frozen-Density Embedding (FDE), welches auf der Aufteilung der Gesamtelektronendichte in Subsystemelektronendichten basiert, existieren jedoch nur sehr wenige Studien und bis zu dieser Arbeit keine, die die konstruierte Elektronendichte in chemischen Bindungen explizit analysiert. Zu Beginn des zweiten Teils dieser Arbeit werden deshalb Elektronendichteverteilungen in Frozen-Density Embedding (FDE), für Subsysteme die durch koordinative (BH_3NH_3), ionische ($TiCl_4$) und π-Rückbindungen ($Cr(CO)_6$) verbunden sind, untersucht. Bei der Optimierung eines Subsystems wird die Umgebung durch ein Modelpotential beschrieben, was die Untersuchung der räumliche Verteilung der Dichtefehler in FDE ermöglicht. Dies wurde erreicht, indem die Modellpotentiale aus FDE-Rechnungen für kleinere Systeme ($(H_2O)_2$, FHF^-, BH_3NH_3 und CH_3CH_3), mit genauen Referenzpotenzialen aus KS-DFT-Berechnungen für das Gesamtsystem verglichen worden sind. Für die Berechnung dieser Referenzpotentiale aus den Subsystemelektronendichten wurde eine iterative Optimierungsmethode in das quantenchemische Programmpaket ADF implementiert.

II. Abstract

Any N-electron system can be described by two different quantum mechanical frameworks, which are in principle equivalent. There is, on the one hand, the class of wave function based methods with the electronic wave function as its central quantity, which depends on $3N$ spatial coordinates and N additional spin coordinates. This wave function is uniquely defined for each system, but it is a fairly complex high-dimensional object, which is difficult to handle for larger systems.

On the other hand, there is the framework of density functional theory (DFT), in which any system with all its properties is fully determined through its ground-state electron density. DFT has the advantage that the electron density only depends on three spatial coordinates, i.e., a $4N$ dimensional problem is reduced to a threedimensional one, which decreases the computational cost of quantum chemical studies significantly. This allows for the calculation of large systems, for which wave-function based methods are not yet feasible. Because some contributions to the total energy density functional are unknown in terms of closed analytical expressions, DFT is occasionally considered as a semi-empirical method which is not systematically improvable. Nevertheless, several improvements in the approximation of the missing parts of the energy functional helped establishing DFT as the standard method for large molecular systems.

Because a system is fully determined by its ground-state electron density, all molecular properties can be calculated from it. For this reason, the electronic energy is expanded in a Taylor series, which gives access to the molecular properties in terms of energy derivatives with respect to the perturbation strength. As an alternative to the energy derivative formulation, the calculation of spectroscopic parameters can sometimes be reduced to simple chemical descriptors. One example is given by the chemical isomer shift in Mössbauer spectroscopy, which can be reduced to the contact density (electron density at the position of the atomic nucleus). The contact density for different systems is analyzed in detail in chapter 3 of this thesis. For the series $HgF_n (n = 1, 2, 4)$ of mercury fluorides, absolute and relative contact densities are investigated in the context of relativistic four-, two- and one-component methods. A second contact density study investigates the gold atom and its fluorides and hydrides (AuH, AuH_3, AuF, AuF_3) with a focus on the structure dependency of the contact density. The correlation of the contact density with experimentally determined chemical isomer shifts in Mössbauer spectroscopy is then discussed in chapter 4, regarding a selection of 14 iron compounds with various types of ligands.

In most quantum chemical methods, the electron density is calculated from a wave function, and therefore depends on the choice of the Hamiltonian operator and the ansatz for the wave function. We investigated in this work the electron density distributions from Kohn–Sham DFT calculations by comparing them to electron densities obtained from wave-function based methods. Considering subsystem formulations of DFT, as for instance frozen-density embedding (FDE), which is based on a partitioning of the total electron density into subsystem densities, only few studies exist. We present in the second part of this thesis the first study investigating the electron density distributions constructed in frozen-density embedding (FDE) with respect to bond formation between the subsystems. We considered subsystems bound by a coordination bond (BH_3NH_3), an ionic bond ($TiCl_4$) and for $Cr(CO)_6$ which exhibits π back-bonding. During the optimization of a subsystem, the environment is mimicked by a model potential which allows an investigation of the spatial distribution of the error in the electron density in FDE. This was achieved by a comparison of model potentials obtained from FDE calculations for small molecules ($(H_2O)_2$, FHF^-, BH_3NH_3 and CH_3CH_3)) with accurate reference potentials from KS-DFT calculations of the whole system. For the calculation of the reference potentials an iterative optimization method was implemented into the Amsterdam Density Functional (ADF) package.