

Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen

Unter dem Begriff „Quanten-Monte-Carlo-Methoden“ versteht man eine ganze Reihe von Simulationsverfahren zur Berechnung von Quanteneffekten und -zuständen. Die wichtigsten Anwendungen in der Chemie finden diese Verfahren bei Elektronenstrukturrechnungen, für die die Elektronenkorrelation entscheidend ist, und bei Kerndynamikrechnungen, bei denen eine große Zahl gekoppelter Schwingungen berücksichtigt werden müssen.

Das Verfahren

Seit der Entwicklung der Quantenmechanik ist der übliche Weg zur Behandlung von Quantenproblemen der Chemie die Vereinfachung auf Einkörperprobleme oder sogar auf eindimensionale Gleichungen. So reduziert man im Hartree-Fock-Verfahren die komplexe Elektronenverteilung in Molekülen auf die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen, und bei der Normalkoordinatenanalyse vereinfacht man die zwischenatomaren Kräfte im Molekül so weit, dass man eindimensionale Gleichungen erhält, die nur noch einzelne Molekülschwingungen beschreiben. Diese Näherungen sind oft anschaulich – wie die Orbitale in Molekülen oder die Normalschwingungen zeigen – aber häufig nicht genau genug. Um diese Näherungen zu verbessern, wurden in den letzten 30 Jahren Verfahren entwickelt, die auf den Lösungen der Einkörperprobleme z.B. unter Zuhilfenahme der Störungstheorie beruhen.

In vielen aktuellen Fragestellungen rückt dagegen der Vielkörperaspekt mehr und mehr in den Vordergrund – Kopplungen und Korrelationen werden in die Rechnungen einbezogen. Hier stellen Quanten-Monte-Carlo-basierte Verfahren effiziente Werkzeuge dar. Sie machen Anleihen bei klassischen Ansätzen wie Moleküldynamik-Verfahren (Kraftfeldrechnungen), in denen das Vielkörperproblem simuliert wird. In Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC) wird dieser direkte Zugang – mit einer „Quantensimulation“ – auf die quantenchemischen Vielkörperprobleme übertragen. Mit der Simulation wird eine statistische Stichprobe der quantenmechanischen Wellenfunktion erzeugt, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen bzw. Kernen beschreibt. QMC-Verfahren sind daher prädestiniert für die Lösung quantenchemischer Probleme, die inhärent hochdimensional sind. Beispiele sind die Berechnung der Elektronenkorrelation und Schwingungen in Clustern oder flexiblen („floppy“) Molekülen. Allerdings haben QMC-Methoden, gemessen an der Zahl der Publikationen, in der Kernphysik – hier ist die Wechselwirkung der Nukleonen das Vielteilchenproblem – zurzeit noch eine größere Bedeutung als in der Chemie (Abbildung 1).¹⁾

Die QMC-Methoden

Allen QMC-Methoden gemeinsam ist die Verwendung von Zufallszahlen: Energien oder andere Eigenschaften werden daher als statistische Mittelwerte erhalten, die mit einem statistischen Fehler versehen sind. Dieser wird meist als Standardabweichung angegeben. Hier liegt der Grund für den oft großen Rechenzeitbedarf, denn die Standardabweichung ist zwar unabhängig von der Dimension, verringert sich aber nur langsam mit der Größe der Stichprobe.

Tiefere Einblicke in die Anwendungsbreite des Quanten-Monte-Carlo-Ansatzes in der Chemie findet man in einer Monographie und mehreren aktuellen Übersichtsartikeln über QMC-Methoden in der Chemie, die ihren Schwerpunkt sowohl auf Elektronenstrukturrechnungen als auch auf Molekül- und Clusterschwingungen setzen.²⁻⁴⁾ Hier nur ein kurzer Überblick: Die einzelnen QMC-Verfahren unterscheiden sich in der Art, wie sie mit dem Zufall bzw. den Zufallszahlen umgehen. In Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methoden (DQMC) zum Beispiel wird eine exakte Lösung einer Schrödinger-Gleichung erhalten. Schreibt man die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit zeitunabhängigem Potential V für imaginäre Zeit $\tau = i \cdot t$, so erhält man in atomaren Einheiten

Diese Beziehung entspricht einer Diffusionsgleichung mit einem „Diffusionsterm“ – mit dem Koeffizienten $D = 1/2m$ – und einem „Reaktionsterm“ erster Ordnung mit der (ortsabhängigen) „Geschwindigkeitskonstanten“ V . Dieser Zusammenhang wurde bereits von Fermi erkannt.⁵⁾ Eine solche Gleichung lässt sich mit einem verallgemeinerten Diffusionsprozess der Ordnung $3n$ simulieren (Abbildung 2).⁶⁾

Im Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (VQMC) wird der Rayleigh-Ritz-Quotient der Energie mit Monte-Carlo-Integration berechnet.⁷⁾ Bei Elektronenstrukturrechnungen können dabei explizit korrelierte Wellenfunktionen Ψ verwendet werden,⁸⁾ die die Elektronen-Cusp-Bedingung – und damit einen entscheidenden Beitrag zur Elektronenkorrelation – erfüllen. Eine weitere Gruppe von QMC-Verfahren basiert auf Greenschen Funktionen (GFQMC), die die Übergangswahrscheinlichkeit des stochastischen Prozesses definieren. Die weiteste Anwendung hat hier der Ansatz von Kalos⁹⁾ gefunden, bei der die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in einer Integralform benutzt wird. Aus der Kernphysik stammt das „Auxiliary Field Quantum Monte Carlo“ (AFQMC)-Verfahren, das derzeit für die Anwendung auf Elektronenstrukturrechnungen weiterentwickelt wird und ein großes Potenzial hat.¹⁰⁾

Während bei den bisher diskutierten Methoden Energien bei 0 K berechnet werden, können in den Pfad-Integral-Monte-Carlo-Verfahren (PIMC) Energien und andere Größen temperaturabhängig berechnet werden, ohne dass das Schwingungsproblem auf der gegebenen Born-Oppenheimer-Potentialfläche gelöst werden muss.¹¹⁾ Die Gleichungen sind ganz ähnlich zu denen des DQMC-Verfahrens, nur übernimmt jetzt die inverse Temperatur die Rolle der imaginären Zeit.

Elektronische Struktur von Molekülen

Die QMC-Quantensimulation erzeugt eine statistisch exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung. Da das Pauli-Prinzip für Elektronenstrukturrechnungen Knoten in der Wellenfunktion erzwingt – ähnlich den Knoten von Orbitalen, nur komplexer und in höherer Dimension – ist eine exakte Lösung nur bei Zweielektronensystemen, bei hinreichender Sorgfalt auch bei Drei- und Vierelektronensystemen, möglich. QMC-Rechnungen erlauben Benchmark-Rechnungen für andere Verfahren. Beispiele sind die exakte Berechnung der extrem schwachen Bindungsenergie von He_2 ,¹²⁾ der Bindungsenergie von LiH oder die exakte Berechnung einer Potentialfläche für die einfachste aller Reaktionen $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$.^{13, 14)} Diese Potentialfläche wird für hochgenaue quantendynamische Rechnungen eingesetzt.¹⁵⁾

Kleine Moleküle

Für Moleküle mit 10 bis 20 Elektronen werden DQMC-Rechnungen meist in der Fixknoten-Näherung (FN-DQMC) von Anderson durchgeführt.¹⁶⁾ Das FN-DQMC-Verfahren ist ein Ab-initio-Variationsverfahren und gibt wie CI- und MRCI-Rechnungen obere Schranken zur Grundzustandsenergie. Da die Rechnungen basissatzfrei sind, gibt es keine Basissatzfehler, so dass bereits einfache FN-DQMC-Rechnungen mit den aufwändigsten MRCI-Rechnungen vergleichbar sind. Mit dieser Methode sind auch die Dissoziationsenergien und Elektronenaffinitäten zweiatomiger Moleküle mit hoher Genauigkeit berechnet worden.¹⁷⁾ Diese Eigenschaften sind empfindlich von der genauen Behandlung der Elektronenkorrelation abhängig. Der Fehler durch die Fixknoten-Näherung lässt sich systematisch mit flexibleren Knotenfunktionen reduzieren.¹⁸⁾

Größere Moleküle

Während kleine Moleküle auch mit den bekannteren Ab-initio-Verfahren wie CCSD(T) und MRCI behandelt werden können, kann die QMC-Methode ihre Vorteile vor allem bei größeren Molekülen ausspielen. Ihre größte Stärke ist die vorteilhafte Skalierung mit der Systemgröße: Die Skalierung von FN-DQMC ist n^{3-4} mit der Zahl der Elektronen. Vergleichbare Coupled-Cluster-Verfahren CCSD(T) skalieren bei konstantem Basissatz mit n^7 . Eine bessere Skalierung als FN-DQMC erhält man nur mit aktuellen Algorithmen für Einelektronenverfahren wie Hartree-Fock (HF) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) und eventuell für die neuen lokalen MP2-Verfahren.¹⁹⁾ Vor allem L. Mitas hat die Anwendung von DQMC-Verfahren auf größere Systeme vorangetrieben. Zu seinen ersten Rechnungen gehörten Stabilitätsvergleiche verschiedener Clusterstrukturen für Siliziumcluster mit bis zu zwanzig Atomen und für die Kohlenstoffcluster C_{10} und C_{20} .^{20, 21)}

Für die Berechnung relativer Stabilitäten ist eine genaue Behandlung der Elektronenkorrelation unerlässlich. Ein aktuelles Beispiel sind die Energien der Singulett- und Triplett-Übergangszustände der Cyclooctatetraen-Inversion, die mit FN-DQMC berechnet werden konnten. Diese Methode ergab Aktivierungsenergien, die gut mit experimentellen Daten übereinstimmen.²²⁾ Ein weiteres Beispiel sind QMC-Rechnungen zur Untersuchung des Reaktionspfades für die Oxidation von Cyclopentadien zu 2- bzw. 3-Cyclopentenon.²³⁾ Die genannten Rechnungen wurden mit Pseudopotentialen für die Atome durchgeführt, was eine erhebliche Effizienzsteigerung im QMC-Algorithmus mit sich brachte. Rechnungen in dieser Größe sind aber auch mit allen Elektronen möglich – dies zeigen Stabilitätsvergleiche von C_8 - und C_{10} -Clustern und die Berechnung spektroskopischer Konstanten von CuH.^{24, 25)}

Geometrieoptimierungen und Moleküleigenschaften

Neben reinen Energiewerten kann man mit Quanten-Monte-Carlo-Verfahren auch Moleküleigenschaften berechnen, zum Beispiel Multipolmomente und Energiegradienten – unter Umständen mit höherer Genauigkeit als mit „klassischen“ Ab-initio-Ansätzen. Ein Beispiel ist die Berechnung des Dipolmoments von CO – ein Standardproblem für jedes Ab-initio-Verfahren. Auf dem Hartree-Fock-Niveau etwa ergibt sich im Gleichgewichtsabstand auch für beliebig große Basissätze ein qualitativ falsches Dipolmoment mit der Polarität C^+O^- . Die richtige, entgegengesetzte Orientierung des Dipolmomentvektors erhält man erst durch eine detaillierte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Mit einer speziellen Variante des FN-DQMC-Verfahrens konnten daher F. Schautz und H.-J. Flad die Dipolmomentfunktion von CO in hoher Genauigkeit und Übereinstimmung mit dem Experiment berechnen.²⁶⁾ Neben den Multipolmomenten können

auch Polarisierbarkeiten und Hyperpolarisierbarkeiten mit Hilfe von korrelierten Stichproben aus der QMC-Simulation erhalten werden;²⁷⁾ dasselbe statistische Verfahren ermöglicht auch die effiziente Berechnung von Energiegradienten, so dass nun auch Geometrieoptimierungen mit QMC-Rechnungen möglich sind.²⁸⁾

Kerndynamikrechnungen

Da der Quanten-Monte-Carlo-Ansatz so allgemein ist, kann man ihn auch auf die Quantenzustände der Kernbewegung anwenden.⁴⁾ Ein aktuell besonders interessanter Fall ist die Berechnung der realen Geometrie nichtstarrer Moleküle oder von Molekülclustern: ihre tatsächliche Struktur (statistische Verteilung der Atome) kann signifikant von der Geometrie im Minimum der Potentialfläche, wie sie von ab initio-Methoden berechnet wird, abweichen. Normalkoordinatenanalysen versagen bei diesem Problem; eine direkte Berechnung der Schwingungszustände durch numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung ist auch nicht mehr möglich, wenn mehr als sechs Freiheitsgrade ins Spiel kommen.²⁹⁾ Hier zeigt sich die Stärke der DQMC-Methode bei vielen Freiheitsgraden. Sie ist direkt und exakt anwendbar und sogar besonders anschaulich: Jedes „Diffusionsteilchen“ entspricht einer Kernkonfiguration, so dass dieses Verfahren – neben den Energiezuständen – auch die statistische Verteilung der Atome im Molekül oder Cluster liefern kann. Ein Beispiel ist die Berechnung schwingungsgemittelter Geometrien und Schwingungsfrequenzen für C_3 .³⁰⁾

Viele QMC-Rechnungen sind auch an HF-Clustern durchgeführt worden. Berechnet wurden neben den Strukturen so unterschiedliche Eigenschaften wie die Rotverschiebung der HF-Streckschwingung bei Clusterbildung in Ar_nHF mit Clustergrößen bis $n = 4$ und die Tunnelaufspaltung im Fern-IR durch Donor-Akzeptor-Tausch in $(HF)_n$.^{31, 32)} Auch die intensive theoretische und experimentelle Untersuchung von Wasserclustern $(H_2O)_n$ sorgte 1999 dafür, dass die Computer nicht kalt wurden. Die Nullpunktsbewegung der Atome hat in diesen Clustern nicht nur quantitativen, sondern qualitativen Einfluss auf Strukturen: Der kleinste nichtplanare Wassercluster ist experimentell wie theoretisch das Wasserhexamer mit einer Käfigstruktur. Vernachlässigt man die Nullpunktsbewegung, so zeigen die Berechnungen ein Prisma als stabilste Struktur.³³⁾ Stabilitäten und Geometrien von Wasserclustern unter Einschluss der Nullpunktsenergie sind mit QMC von J. K. Gregory und D. C. Clary berechnet worden.³⁴⁾ Sie beschränkten sich allerdings auf die kleineren Cluster; die größeren, bis zum Decamer, nahmen sich V. Buch und ihre Mitarbeiter vor.³⁵⁾

Festkörper

Die große Flexibilität der QMC-Methode und die günstige Skalierung machen QMC auch zur Berechnung von Festkörpereigenschaften hervorragend geeignet. Bei Festkörpern wird meist DFT oder HF zur Berechnung der Kohäsionsenergie angewendet. Die Elektronenkorrelation wird dabei nur ungenau bzw. gar nicht berücksichtigt, so dass die berechneten Kohäsionsenergien häufig wenig verlässlich sind. QMC-Rechnungen erfassen dagegen typischerweise deutlich über 90 % der Korrelationsenergie und lassen daher erheblich genauere Ergebnisse erwarten. In ersten VQMC-Rechnungen haben S. Fahy et al. für Diamant und Silicium Kohäsionsenergien erhalten, die im Einklang mit den experimentellen Werten stehen.³⁶⁾ Silicium in Diamantstruktur stand im Mittelpunkt gleich mehrerer aktueller Arbeiten: 1999 fanden VQMC-Rechnungen mit bis zu 1000 Elektronen statt, DQMC-Rechnungen wurden auch für angeregte Zustände durchgeführt.^{37, 38)}

Trotz aller dieser überaus vorzeigbaren Ergebnisse sind QMC-Verfahren in der Chemie – im Gegensatz zur Physik – immer noch recht wenig bekannt. Immerhin: mittlerweile haben sie Eingang in die Lehrbücher der Theoretischen Chemie gefunden.³⁹⁾

Arne Lüchow, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf;
E-Mail: luechow@uni-duesseldorf.de

- 1) S. E. Koonin, D. J. Dean, K. Langake, *Phys. Rep.* 1997, 278, 1.
- 2) B. L. Hammond, W. A. Lester, P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.
- 3) A. Lüchow, J. B. Anderson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2000, 51, im Druck; J. B. Anderson, *Rev. Comput. Chem.* 1999, 13, 133; D. M. Ceperley, L. Mitás, *Adv. Chem. Phys.* 1996, 93, 1; J. B. Anderson in *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy* (Hrsg.: S. R. Langhoff), Kluwer, Dordrecht, 1995; J. B. Anderson, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1995, 14, 85; L. Mitás in *Electronic Properties of Solids Using Cluster Methods* (Hrsg.: T. A. Kaplan, S. D. Mahanti), Plenum, New York, 1995.
- 4) M. A. Suhm, R. O. Watts, *Phys. Rep.* 1991, 204, 293.
- 5) N. Metropolis, S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* 1949, 247, 335.
- 6) J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 1499; P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, W. A. Lester, Jr, *ibid.* 1982, 77, 5593; C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, K. J. Runge, *ibid.* 1993, 99, 2865.
- 7) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. M. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1087; W. L. McMillan, *Phys. Rev.* 1965, 138, 442.
- 8) K. E. Schmidt, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 4172.
- 9) M. H. Kalos, *Phys. Rev.* 1962, 128, 1791.
- 10) N. Rom, D. M. Charutz, D. Neuhauser, *Chem. Phys. Lett.* 1997, 270, 382; R. Baer, M. Head-Gordon, D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 6219.

- 11) D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. 1995, 67, 279.
- 12) J. B. Anderson, C. A. Traynor, B. M. Boghosian, J. Chem. Phys. 1993, 99, 345.
- 13) B. Chen, J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 1995, 102, 4491.
- 14) D. L. Diedrich, J. B. Anderson, Science 1992, 258, 786; D. L. Diedrich, J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 1994, 100, 8089
- 15) Y.-S. Wu, A. Kuppermann, J. B. Anderson, Phys. Chem. Chem. Phys. 1999, 6, 929.
- 16) J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 1976, 65, 4121.
- 17) A. Lüchow, J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 1996, 105, 7573; A. Lüchow, J. B. Anderson, D. Feller, ibid. 1997, 106, 7706; G. Morosi, M. Mella, D. Bressanini, ibid. 1999, 111, 6755; C. Filippi, C. J. Umrigar, ibid. 1996, 105, 213.
- 18) A. Lüchow, R. Fink, unveröffentlicht.
- 19) M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 1999, 111, 5691.
- 20) J. C. Grossman, L. Mitas, Phys. Rev. Lett. 1995, 74, 1323.
- 21) J. C. Grossman, L. Mitas, K. Raghavachari, Phys. Rev. Lett. 1995, 75, 3870.
- 22) J. C. Grossman, L. Mitas, Phys. Rev. Lett. 1997, 79, 4353.
- 23) J. C. Grossman, W. A. Lester, S. G. Louie, Mol. Phys. 1999, 96, 629; J. C. Grossman, W. A. Lester, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 24) Y. Shlyakhter, S. Sokolova, A. Lüchow, J. B. Anderson, J. Chem. Phys. 1999, 110, 10725.
- 25) P. Belohorec, S. M. Rothstein, J. Vrbik, J. Chem. Phys. 1993, 98, 6401.
- 26) F. Schautz, H.-J. Flad, J. Chem. Phys. 1999, 110, 11705.
- 27) B. H. Wells, Chem. Phys. Lett. 1985, 115, 89; C. Huiszoon, W. J. Briels, ibid. 1993, 203, 49.
- 28) C. Filippi, C. J. Umrigar, Phys. Rev. B, eingereicht; T. Torelli, L. Mitas, Prog. Theoret. Phys. Suppl., eingereicht.
- 29) C. Leforestier, L. B. Braly, K. L. Matthew, J. Elrod, R. J. Saykally, J. Chem. Phys. 1997, 106, 8527.
- 30) W. R. Brown, W. A. Glauser, W. A. Lester, Jr., J. Chem. Phys. 1995, 103, 9721.
- 31) M. Lewerenz, J. Chem. Phys. 1996, 104, 1028; P. Niyaz, Z. Bacic, J. W. Moskowitz, K. E. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 1996, 252, 23.
- 32) M. Quack, M. A. Suhm, Chem. Phys. Lett. 1995, 234, 71
- 33) K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, Nature 1996, 381, 501.
- 34) J. K. Gregory, D. C. Clary, J. Chem. Phys. 1995, 102, 7817; J. K. Gregory, D. C. Clary, ibid. 1996, 105, 6626.
- 35) J. Bruderhmann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirski, J. Sadlej, V. Buch, J. Chem. Phys. 1999, 110, 10649; J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, J. Phys. Chem. 1999, 103, 4933.
- 36) S. Fahy, X. W. Wang, S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 1988, 61, 1631; S. Fahy, X. W. Wang, S. G. Louie, Phys. Rev. B 1990, 42, 3503.
- 37) A. J. Williamson, G. Rajagopal, R. J. Needs, L. M. Fraser, W. M. C. Foulkes, Y. Wang, M.-Y. Chou, Phys. Rev. B 1997, 55, R4851.
- 38) A. J. Williamson, R. Q. Hood, R. J. Needs, G. Rajagopal, Phys. Rev. B 1998, 57, 12140.
- 39) I. N. Levine, Quantum Chemistry, 5. Aufl., Allyn & Bacon, Boston, 1999.

Abb. 1. **Anwendungsgebiete der Quanten-Monte-Carlo-Methoden.**

Abb.2. **Der Diffusionsprozess im Quanten-Monte-Carlo-Verfahren.**