

Elektronisch angeregte Zustände

◆ Während die theoretische Behandlung von Molekülen im elektronischen Grundzustand heute weitestgehend Routine ist, ist die Beschreibung von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen nach wie vor eine große Herausforderung für die Quantenchemie. Elektronisch angeregte Zustände stehen im Mittelpunkt vieler aktueller Forschungsarbeiten, wie die Vielzahl an Veröffentlichungen im letzten Jahr zeigt. Das große Interesse an angeregten Zuständen wird auch dadurch unterstrichen, dass das letztjährige Symposium für Theoretische Chemie in Bad Herrenalb¹⁾ dieses Thema zum Schwerpunkt hatte.

Quantenchemische Methoden zur Berechnung von Anregungsenergien

◆ Die Schwierigkeiten bei der theoretischen Behandlung angeregter Zustände rühren daher, dass diese in der Regel nicht mit den gängigen quantenchemischen Methoden (Hartree-Fock-Theorie (HF), Møller-Plesset-Störungstheorie (MP), Coupled-Cluster-Verfahren (CC) oder Dichtefunktionaltheorie (DFT)) beschrieben werden können. Der Grund liegt darin, dass all diese Ansätze davon ausgehen, dass der gewünschte elektronische Zustand zumindest qualitativ korrekt durch eine einzige Slater-

Determinante beschrieben werden kann. Während diese Bedingung meist für Moleküle im elektronischen Grundzustand in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie erfüllt ist, gilt dies in der Regel nicht für angeregte Zustände. Hier benötigt man für eine adäquate Beschreibung eine Linearkombination von Slater-Determinanten, d. h. einen Multireferenzansatz.

Die heute verfügbaren Ansätze zur theoretischen Behandlung elektronisch angeregter Zustände lassen sich in zwei Kategorien unterteilen (Abbildung 1). Bei den Methoden der ersten Kategorie bestimmt man unmittelbar (d. h. ohne Umweg über den Grundzustand) die Wellenfunktion des entsprechenden elektronischen Zustands und ermittelt die Wellenfunktionsparameter. Für angeregte Zustände muss man hier zu Multireferenzmethoden greifen. Solche Techniken („Multi-Configurational Self-Consistent-Field“ (MCSCF), „Multi-Reference-Configuration-Interaction“ (MR-CI) und Multi-Referenz-Störungstheorie (MR-MP)) gehören schon länger zum Standardrepertoire der Quantenchemie, sind aber nicht einfach handzuhaben. Für die Berechnung von (vertikalen) Anregungsenergien erfreut sich der von Roos und Mitarbeitern propagierte CASPT2-Ansatz großer Beliebtheit, daneben finden – insbesondere wenn höhere Genauigkeit erforderlich ist – MR-CI-Ansätze Verwendung. Eine Herausforderung ist nach wie vor die Formulierung und Implementierung

von Multi-Referenz-CC-Methoden. Trotz vieler Bemühungen (siehe z. B. die Arbeiten von Nooijen und Lo-trich²⁾ sowie Krogh und Olsen³⁾ für neuere Ansätze) zeichnet sich hier noch keine befriedigende Lösung ab.

Neben den Methoden zur unmittelbaren theoretischen Beschreibung elektronisch angeregter Zustände haben in den letzten Jahren verstärkt alternative, eher als indirekt zu bezeichnende Ansätze zur Untersuchung angeregter Zustände Anwendung gefunden. Der elektronische Zustand von Interesse wird bei diesen Techniken ausgehend von der Grundzustandswellenfunktion mittels Response-Theorie, Propagatoransätzen, Green-Funktion-Techniken oder „Equation-of-Motion“ (EOM)-Ansätzen bestimmt. Unter den genannten Ansätzen erweist sich insbesondere der Response-Theorie-Ansatz als sehr attraktiv, da er eine einheitliche theoretische Beschreibung von Anregungsenergien und dynamischen, d. h. frequenzabhängigen Moleküleigenschaften ermöglicht (siehe Abbildung 2 für eine Erläuterung der theoretischen Grundlagen). Man nutzt dabei aus, dass dynamische Eigenschaften Polstellen genau dort aufweisen, wo die Frequenz der einer elektronischen Anregung entspricht. Da sich dynamische Eigenschaften im Rahmen aller quantenchemischer Methoden bestimmen lassen, ergibt sich so ein unmittelbarer Zugang zu elektronischen Anregungsenergien.

Am populärsten unter den Response-Theorie-Ansätzen sind derzeit „Time-Dependent“-DFT (TDDFT) für die Behandlung größerer molekularer Systeme sowie CC-„Linear-Response-Theorie“ (CC-LRT)-Verfahren (für Anregungsenergien identisch mit EOM-CC) für genaue Rechnungen an kleineren Molekülen.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der methodischen Weiterentwicklung der CC-LRT/EOM-CC-Ansätze. Kowalski und Piecuch⁴⁾ sowie Kucharski et al.⁵⁾ berichten über die Implementierung eines CC-LRT/EOM-CC-Ansatzes mit vollständiger Berücksichtigung von Dreifachanregungen (CCSDT-LRT bzw. EOM-

Abb. 1. Übersicht über gängige quantenchemische Methoden zur Berechnung elektronischer Anregungsenergien.



CCSDT). Zwar wurden schon vorher CC-LRT-Rechnungen mit beliebigen Anregungen basierend auf entsprechenden „Full-Configuration-Interaction“-Programmen vorgestellt, die jetzt publizierten Implementierungen heben jedoch die Beschränkung auf Benchmarkrechnungen an kleineren Systemen auf. Aufgrund der Bedeutung von Dreifachanregungen für die genaue Bestimmung von Anregungsenergien beschäftigen sich mehrere Arbeiten auch mit der nicht-iterativen Berücksichtigung dieser Anregungen im Rahmen von EOM-CC-Ansätzen.⁶⁾ Solche Korrekturen ähneln in ihrer Intention der populären (T)-Korrektur in CCSD(T)-Rechnungen für den elektronischen Grundzustand und sind eine kostengünstige Alternative zu CCSDT-LRT.

Über eine explizit Spin-adaptierte Implementierung von CC-LRT-Ansätzen zur Berechnung von Triplettanregungsenergien berichten Hald et al.⁷⁾ Die Berechnung von angeregten Triplettzuständen war bislang nur im Rahmen entsprechender „unrestricted HF“ (UHF) basierender Implementierungen möglich und wird nun entscheidend vereinfacht. Die von Hald et al.⁷⁾ vorgestellten Rechnungen für die Triplettzustände des Benzols mit mehr als 400 Basisfunktionen demonstrieren eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit der verfügbaren CC-LRT/EOM-CC-Methoden.

Großes Interesse besteht auch in der Anwendung von CC-LRT/EOM-CC-Methoden auf größere Moleküle. In einem Posterbeitrag beim letztjährigen Symposium für Theoretische Chemie stellten Korona und Werner⁸⁾ eine Implementierung des EOM-Ansatzes im Rahmen lokaler CC-Methoden vor. Eine interessante Alternative dazu bietet der CC-LRT-Ansatz von Hättig und Weigend.⁹⁾ Die angestrebte kostengünstige Berechnung von CC-Anregungsenergien im Rahmen des CC2-Modells wird hier durch Verwendung eines „Resolution-of-Identity“-Ansatzes für die Behandlung der Zweielektronenintegrale erreicht. Rechnungen an langkettigen Polyenen mit mehr als 1000 Basisfunktionen demonstrieren

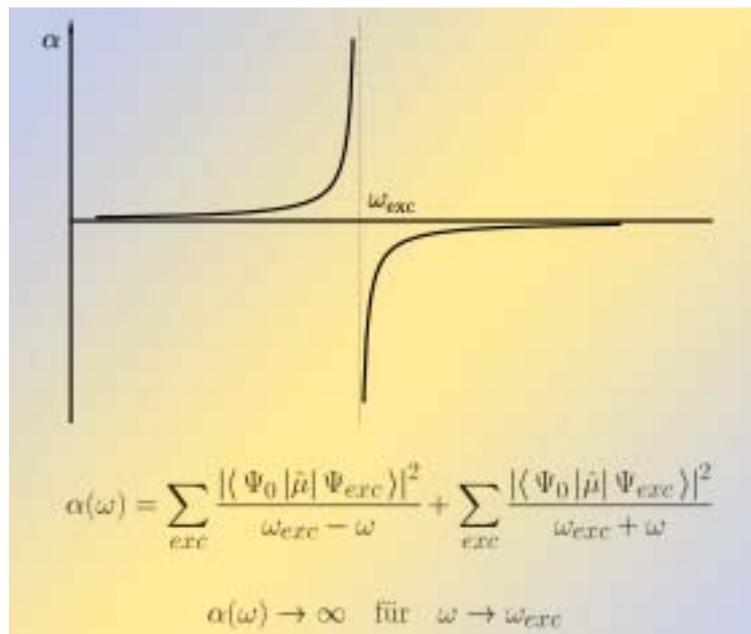


Abb. 2.
Theoretische Grundlagen des Response-Theorie-Ansatzes zur Bestimmung von elektronischen Anregungsenergien.

die Leistungsfähigkeit dieses CC-LRT-Verfahrens.

Bezüglich der Berechnung von Anregungsenergien über TDDFT ist die Arbeit von Furche¹⁰⁾ hervorzuheben. Zum einen präsentiert er eine fundierte Analyse der zugrundeliegenden Theorie, zum anderen ermöglicht die vorgestellte Dichtematrix-basierende Formulierung der TDDFT-Gleichungen eine linear skalierende Implementierung der Theorie und damit die theoretische Behandlung von Anregungsspektren noch größerer molekularer Systeme als bislang.

Übergangsmomente

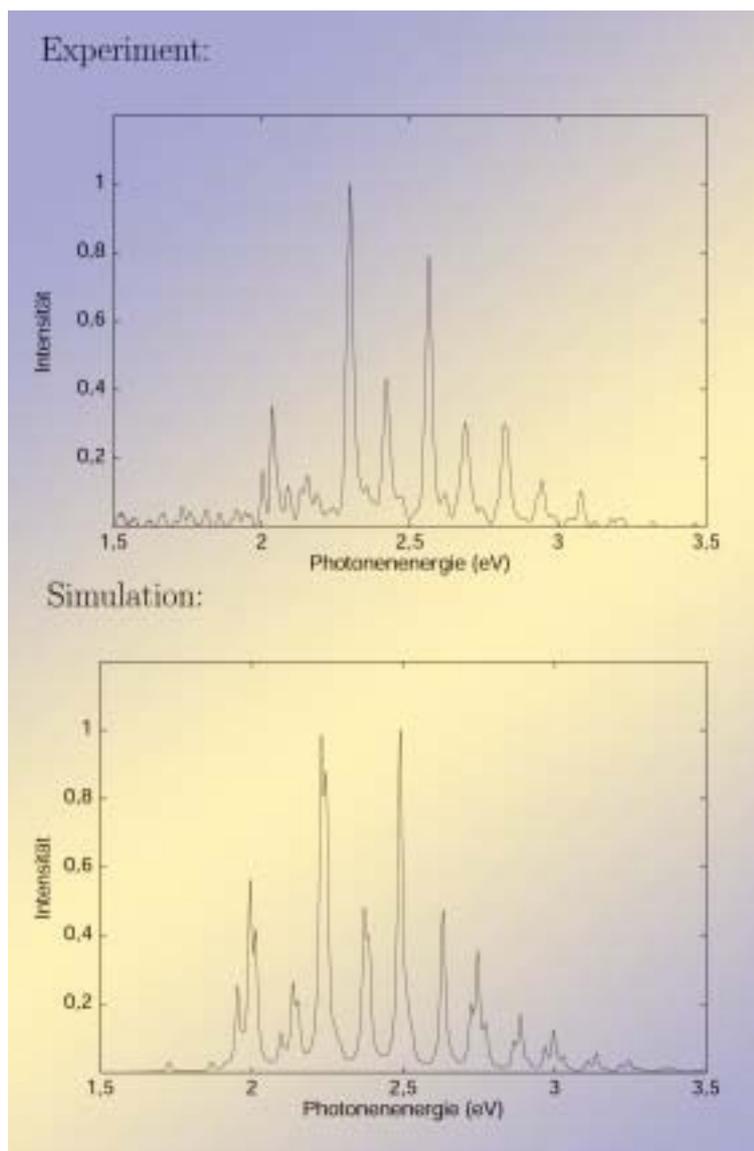
◆ Neben Anregungsenergien interessieren bei der Untersuchung angeregter Zustände die Übergangsmomente. Im Rahmen von MCSCF- und MR-CI-Rechnungen ist deren Bestimmung offensichtlich, während in den Response-Theorie-Ansätzen die Übergangsmomente über die Residuen an den Polstellen ermittelt werden müssen. Dies bereitet keine größeren Schwierigkeiten, so dass heute Dipolübergangsmomente routinemäßig bei der Berechnung angeregter Zustände angegeben werden. Dennoch wurden auch zu diesem Thema einige methodische Arbeiten publiziert. Pedersen et al.¹¹⁾ zeigen

z. B., dass die Standardansätze der CC-Theorie nicht die grundlegende Forderung nach Eichinvarianz erfüllen. Zwar scheint dieses Problem keine drastischen Konsequenzen für Rechnungen zu haben, doch zeigen Pedersen et al.,¹¹⁾ wie es sich im Rahmen eines „Orbital-optimized“-CC-Ansatzes beheben lässt. Zu nennen sind des Weiteren die Arbeiten von Christiansen et al., in denen mit quadratischer Response-Theorie sowohl Übergangsmomente für Singulett-Triplett-Übergänge¹²⁾ als auch Übergangsmomente zwischen verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen berechnet werden.¹³⁾

Adiabatische Anregungsenergien und Geometrien angeregter Zustände

◆ Ein grundlegendes Problem bei der theoretischen Untersuchung von Anregungsspektren besteht darin, dass vertikale Anregungsenergien keine Messgrößen sind. Zwar identifiziert man oft das Bandenmaximum mit der vertikalen Anregungsenergie, dieser Zuordnung fehlt jedoch eine rigorose theoretische Grundlage. Besser ist es daher, Größen zu berechnen, welche experimentell aus den Anregungsspektren abgeleitet werden können, z. B. adiabatische Anregungsenergien. Die Bestimmung von

Abb. 3. Experimentelles (oben) und simuliertes Absorptionsspektrum des Propadienylidens (nach Lit.¹⁷). Das simulierte Spektrum wurde mit dem „Vibronic-Coupling“-Modell unter Verwendung von CC-LRT-Daten erhalten.



adiabatischen Anregungsenergien ist jedoch weitaus aufwendiger als die Berechnung vertikaler Anregungsenergien, da sie die Kenntnis der Gleichgewichtsgeometrie im entsprechenden elektronisch angeregten Zustand voraussetzt. Für kleine Moleküle ist deren Bestimmung unproblematisch, während dies für größere Moleküle nur mit Hilfe analytischer Energiegradienten bewerkstelligt werden kann. Für viele der Methoden zur Bestimmung von Anregungsenergien wurden daher in den letzten Jahren analytische Gradientenverfahren formuliert und implementiert. Die Anwendung analytischer MR-CI-Gradienten demonstrieren z. B. Dallos et al.¹⁴⁾ in einer Untersuchung elektronisch angeregter Zustände des

Formaldehyds, während Öhrn und Christiansen¹⁵⁾ in ihrer Studie der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen des Pyrimidins analytische CC-LRT/EOM-CC-Gradienten einsetzen. Es sei schließlich erwähnt, dass analytische Gradienten auch für TDDFT implementiert worden sind.¹⁶⁾ Diese Techniken sind aber noch nicht in den erhältlichen quantenchemischen Programmpaketen verfügbar.

Simulation von Anregungsspektren

◆ In vielen Fällen reicht für eine detaillierte Interpretation die Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien, Schwingungsfrequenzen und adiabatischen Anregungsenergien nicht

aus. Es ist dann erforderlich, einen Schritt weiterzugehen und das vollständige Anregungsspektrum zu simulieren. Eine rigorose theoretische Behandlung der dafür zu berücksichtigenden Dynamik der Atomkerne lässt sich allerdings nur für kleine Moleküle durchführen, liefert jedoch in der Regel exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Einfache Franck-Condon-Simulationen genügen indes nicht, um gerade die oft sehr komplexen Spektren größerer Moleküle zu verstehen. Als interessante Alternative hat sich hier das „Vibronic-Coupling“-Modell von Cederbaum und Domcke etabliert. Vorteilhaft ist bei diesem Ansatz, dass die zur Simulation benötigten Parameter relativ einfach aus quantenchemischen Rechnungen erhalten werden können. Darüberhinaus ist das Modell in der Lage, über den gewählten Ansatz Phänomene wie Symmetriebrechungen und Jahn-Teller-Effekte in den angeregten Zuständen zu beschreiben und somit auch komplexe Spektren korrekt zu reproduzieren. Stanton und Mitarbeiter¹⁷⁾ konnten so z. B. auf der Basis von CC-LRT-Rechnungen das elektronische Spektrum des Propadienylidens simulieren (Abbildung 3). Woywod et al.¹⁸⁾ verwenden hingegen aus CASPT2-Rechnungen erhaltene Parameter zur Simulation der Absorptions- und Resonanz-Raman-Spektren des 1,3,5-Hexatriens.

Da eine rigorose Interpretation experimenteller Anregungsspektren letztendlich immer nur über eine vollständige Simulation der Spektren möglich ist, kann erwartet werden, dass sich die Kombination genauer quantenchemischer Rechnungen mit einer expliziten Behandlung der Kerndynamik bei der theoretischen Untersuchung von elektronischen Anregungsspektren mehr und mehr durchsetzt.

Jürgen Gauss
 Institut für Physikalische Chemie
 Universität Mainz
 gauss@slater.chemie.uni-mainz.de

- 1) Siehe dazu den Bericht in *Nachr. Chem.* 2001, 49, 1452.
- 2) M. Nooijen, V. Lotrich, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2001, 547, 253.
- 3) J. W. Krogh, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 344, 578.
- 4) K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 643.
- 5) S. Kucharski, M. Wloch, M. Musial, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 8263.
- 6) K. Hald, C. Hättig, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 7765; K. Hald, C. Hättig, J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3545.
- 7) S. Hirata, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3919; K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 2966.
- 8) T. Korona, H.-J. Werner, *Symposium für Theoretische Chemie, Bad Herrenalb*, 2001.
- 9) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* 2001, 113, 5154.
- 10) F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5982.
- 11) T. B. Pedersen, B. Fernandez, H. Koch, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 6983.
- 12) O. Christiansen, *Symposium für Theoretische Chemie, Bad Herrenalb*, 2001.
- 13) P. Cronstrand, O. Christiansen, H. Ågren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 2567.
- 14) M. Dallos, T. Müller, H. Lischka, R. Shepard, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 746.
- 15) A. Öhrn, O. Christiansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 73.
- 16) C. van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 317, 159.
- 17) J. A. Hodges, R. J. McMahon, K. Sattelmeyer, J. F. Stanton, *Astrophys. J.* 2000, 544, 838.
- 18) C. Woywod, W. C. Livingood, J. H. Frederick, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 1645; *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 626.

Cluster

◆ Bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen dem Potential und der Clusterstruktur konnten mit der Katastrophentheorie universelle Beziehungen zwischen der Barrierenhöhe, der Weglänge zum Minimum und den niedrigsten Schwingungsfrequenzen gefunden werden.¹⁾ Aus der mittlerweile gefestigten Erkenntnis, dass Cluster keine Kristallausschnitte sind, folgt zwanglos das Auftreten größenabhängiger Strukturübergänge; die Suche nach diesen Übergängen bleibt jedoch noch weitgehend empirisch.²⁾

Im Gefolge der Experimente der Haberland-Gruppe³⁾ ist das Interesse an der theoretischen Modellierung von temperaturabhängigen Phasenübergängen in Clustern sehr gewachsen. Ein weiteres zentrales Thema experimenteller und theoretischer Studien ist die Verwendung von Gasphasen-Solvatationsclustern als kontrollierte Mikro-Umgebungen chemischer Elementarschritte.

Im Gegensatz zu den kleineren, in den letztjährigen Trendberichten zur Theoretischen Chemie [*Nachr. Chem.* 2000, 49, 337] erwähnten Systemen, sind Rechnungen mit „chemischer Genauigkeit“ für Cluster noch nicht Routine, hauptsächlich aufgrund der mindestens exponentiell mit der Clustergröße ansteigenden Zahl von Strukturen mit lokal minimaler Energie. Daher greifen viele Arbeiten auf einfachere Theorieniveaus zurück, manchmal allerdings zu unkritisch.

Methoden und grundlegende Effekte

◆ Am Beispiel von Li_6 wurde demonstriert, dass moderne Sampling-Methoden im MC-Algorithmus (wie paralleles Tempem) direkt auf MP2-Niveau durchgeführt werden können.⁴⁾ Mehrere Übersichtsartikel^{5,6)} belegen, dass die Familie der evolutionären Algorithmen zur globalen Strukturoptimierung inzwischen etabliert und ausgereift ist.

Mit der Superpositionsmethode kann man aus Listen globaler und lokaler Minima, wie sie in solchen Untersuchungen anfallen, und einer quantenmechanischen anharmonischen Schwingungsanalyse thermodynamische Daten gewinnen. Dies wurde am Standard-benchmark-System der Lennard-Jones-Cluster (LJ_n) bis $n=55$ demonstriert und zur Untersuchung von Quanteneffekten auf Schmelzübergänge eingesetzt.⁷⁾ Mit diesem Instrumentarium konnte für dasselbe System auch gezeigt werden, dass die Entropie (und damit die Temperatur) die Lage größenabhängiger Strukturübergänge beeinflussen kann.⁸⁾

Ein erheblicher Einfluss von Quanteneffekten auf die Struktur trat auch beim System $\text{HI}(\text{Ar})_n$ zutage, bei dem Schwingungszustände auf MP2- und CCSD(T)-Flächen quantenmechanisch in teilweise separierbarer Näherung bestimmt wurden.⁹⁾ Bis zur vollen Quantendynamik von Clustern ist der Weg jedoch noch weit, wie die aufwendigen 6D-MCTDH-Rechnungen an I_2Ne_2 gezeigt haben.¹⁰⁾

Atomare Cluster quer durchs Periodensystem

◆ Beim vereinfachten Edelgasmodell der LJ-Cluster gibt es weiterhin starke Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment bei den Strukturübergängen: Eine explizite Moleküldynamik(MD)-Simulation der Clusterbildung¹¹⁾ führte zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung¹²⁾ belegte jedoch, dass die üblicherweise verwendeten großen Ar-Cluster Mischungen aus fcc-, hcp- und rcp-Regionen enthalten und auch bei $n=10^5$ keine fcc-Präferenz zeigen. Damit sind sie als experimentelle Referenz für den Übergang von der ikosaedrischen Struktur kleiner Cluster bis etwa $n=250$ zu einer fcc-Struktur bei großen Clustern anscheinend disqualifiziert.

Für Na_n konnte per Langevin-MD-Simulation auf DFT-Niveau quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Polarisierbarkeiten bis $n=20$ erreicht werden.¹³⁾ Für die schwereren Homologen wurden die Schmelzübergänge mit MD auf DFT-Niveau untersucht;¹⁴⁾ mit steigender Ordnungszahl wird ein zunächst teilweises Schmelzen nur der Clusteroberfläche wichtiger, und der gesamte Temperaturbereich des Schmelzens breiter. Bei solchen Untersuchungen ist allerdings Vorsicht geboten: Die Gefahr ist groß, dass die Resultate deutlich vom gewählten Pseudopotential und Dichtefunktional abhängen.¹⁵⁾ →