

Lokale Korrelationsmethoden

Von kanonischen zu lokalen Orbitalen

◆ Lokale Beschreibungen der Elektronenstruktur von Molekülen spielen schon seit langem eine wichtige Rolle in der Chemie, man denke nur beispielsweise an das Konzept von Lewis (Oktettregel) oder an die Valence-Bond-Theorie. Mit zunehmender Verbreitung moderner Ab-initio-Methoden, d. h. Hartree-Fock (HF) mit A-posteriori-Behandlung der Elektronenkorrelation durch Störungs- oder Coupled-Cluster(CC)-Theorie, traten lokale Konzepte etwas in den Hintergrund, da die HF-Methode delokalisierte kanonische Molekülorbitale (MOs) erzeugt und die nachgeschalteten Korrelationsmethoden dann auf diesen (orthogonalen) MOs aufsetzen. Bei all diesen kanonischen Korrelationsmethoden aber steigt der Rechenaufwand sehr steil mit der Molekülgröße an, typischerweise zwischen $O(N^5)$ (Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung, MP2) und $O(N^7)$ (CC mit Ein- und Zweifachsubstitutionen und approximativer Behandlung von Dreifachsubstitutionen, CCSD(T)), je nach Anforderung an die Genauigkeit. Die Anwendbarkeit dieser Methoden bleibt deswegen auf kleine Moleküle beschränkt.



Martin Schütz (geboren 1963 in der Schweiz) studierte Chemie in Bern und promovierte 1993 bei Samuel Leutwyler in physikalischer Chemie. Von 1994 bis 1997 arbeitete er in der Gruppe von Björn Roos in Lund, Schweden, an der Entwicklung von integral-direkten Korrelationsmethoden. 1997 wechselte er nach Stuttgart, wo er sich 2001 in theoretischer Chemie habilitierte. Sein Thema war die Entwicklung linear skalierender Korrelationsmethoden. Seit 2002 ist er Hochschuldozent an der Universität Stuttgart.

Auch moderne Höchstleistungsrechner bieten da keinen Ausweg. Bei einer Skalierung von $O(N^7)$ wird auf einem Parallelrechner mit 1024 Prozessoren gegenüber einem Einzelprozessorsystem gerade mal ein Faktor 2,7 in der behandelbaren Molekülgröße gewonnen. Dieses Skalierungsproblem wird allerdings bei näherer Betrachtung nicht durch die zugrunde liegenden physikalischen Gegebenheiten verursacht: Dynamische Korrelationseffekte zwischen entfernten Teilen eines Moleküls werden durch Dispersionswechselwirkungen beherrscht, die mit $\alpha \sim r^{-6}$ viel schneller abfallen als die auf HF-Niveau behandelten Coulomb-Wechselwirkungen. Ursächlich ist vielmehr die verwendete orthogonale kanonische MO-Basis: Der delokalisierte Charakter dieser MOs macht es unmöglich, die Kurzreichweitigkeit dynamischer Korrelationseffekte auszunutzen. Das Skalierungsproblem verlangt also nach lokalen Konzepten zur Beschreibung der Elektronenkorrelation. Korrelationsmethoden müssen in einer Basis von lokalen MOs formuliert werden, wobei die Orthogonalität zumindest für die virtuellen MOs zu opfern ist. Der erste, konsequent lokale Ansatz stammt von Pulay und Saebo.^{1,2)} Er beruht auf der Self-Consistent-Electron-Pair(SCEP)-Theorie³⁾ von Meyer und verwendet nicht-orthogonale projizierte AOs (PAOs) als Basis für den virtuellen Raum. Maslen et al. entwickelten einen alternativen lokalen Ansatz, bei dem auch der besetzte Raum durch nichtorthogonale PAOs aufgespannt wird.^{4,5)}

Ayala und Scuseria schließlich schlugen eine Formulierung der Korrelationsmethoden direkt in AO-Basis vor.⁶⁾

Lokale Korrelationsmethoden mit $O(N)$ -Skalierung

◆ Basierend auf dem lokalen Ansatz von Pulay und Saebo konnten in den letzten Jahren in Stuttgart linear skalierende Methoden für CC-Theorie mit bis zu Dreifachsubstitutionen entwickelt werden.^{7,8)} Die Zahl der zu berechnenden Amplituden wird

dabei in der lokalen Basis a priori reduziert (Anregungsdomänen, lokale Approximation). Ohne signifikanten Genauigkeitsverlust wird so der Rechenaufwand drastisch reduziert. Lokale CC-Methoden sind dementsprechend auch auf große Moleküle anwendbar. Im vergangenen Jahr wurden auch selbstkonsistente lokale Methoden für CC mit Dreifachsubstitutionen entwickelt (LCCSDT-1b).⁹⁾ Letztere reagieren weniger empfindlich auf die Qualität der (Hartree-Fock-) Referenzwellenfunktion und lassen sich deshalb auch auf Diradikale anwenden. Des Weiteren konnte der CC-Algorithmus signifikant verbessert werden, so dass jetzt praktisch der gesamte Rechenaufwand aus dem iterativen Teil der Rechnung verbannt ist.¹⁰⁾

Ayala und Scuseria implementierten eine $O(N)$ -MP2-Methode direkt in AO-Basis¹¹⁾ und benutzten dazu die Laplace-Transform-Idee von Almlöf und Häser. Im Gegensatz zu obiger Methode werden die zu berechnenden Amplituden hier nicht a priori bestimmt, sondern vernachlässigbare Amplituden dynamisch während der Rechnung durch Abschätzen identifiziert und von der Rechnung ausgeschlossen: „Prescreening“. Diese Laplace-MP2-Methode wurde kürzlich auf periodische Systeme erweitert.¹²⁾ Neben der durch die lokale AO-Basis ermöglichten Reduktion des Rechenaufwandes durch Prescreening bietet die Laplace-Transformation im periodischen Fall weitere Vorteile: So wird die vierfache Integration über den k -Raum (1. Brillouin-Zone) entkoppelt (der Rechenaufwand wird dann praktisch unabhängig von der Zahl der in der Rechnung mitgenommenen k -Punkte), was gegenüber konventionellen Rechnungen eine bedeutend genauere Integration über den k -Raum ermöglicht.

Lokale Korrelationsmethoden für offenschalige Systeme

◆ Im vergangenen Jahr wurde versucht eine ganze Reihe von Gruppen, lokale Methoden auch für offenschalige Systeme zu entwickeln.

Dunietz und Friesner entwickelten eine lokale Multikonfigurations-MP2-Methode.¹³⁾ Als Referenz dient eine „Restricted-Configuration-Interaction“ (RCI)-Wellenfunktion, die durch Intrapaaanregungen aus einer GVB-PP (Generalized Valence Bond Perfect Pairing)-Wellenfunktion erzeugt wird. Die Wellenfunktion erster Ordnung in RCI-LMP2 ist intern kontrahiert und beinhaltet externe Doppelanregungen von besetzten (lokalen) GVB-NOs (NOs: natürliche Orbitale) in PAOs und semi-interne/interne Doppelanregungen in andere GVB-NOs. Eine Spezialität der Implementierung ist die Verwendung der pseudospektralen (PS) Methode zur Berechnung der Zweielektronenintegrale. Gemäß den Autoren ist die Skalierung des Rechenaufwandes der RCI-LMP2-Methode gleich $O(N^3)$. Lokale Multireferenz-CI (MRCISD) wurde kürzlich von Walter et al. implementiert.¹⁴⁾ Auch hier wurde eine GVB-PP- oder RCI-Wellenfunktion als Referenz verwendet und die PS-Methode zur Berechnung der Zweielektronenintegrale herangezogen. Der virtuelle Raum wurde aber weiterhin mit kanonischen MOs aufgespannt, und die Reduktion des Rechenaufwandes beruht auf der Vernachlässigung der Korrelationsbeiträge von schwachen Paaren mit nicht überlappenden lokalen MOs. Dies ist nicht unproblematisch, da zum Teil wichtige Dispersionswechselwirkungen vollständig weggelassen werden.

Korona und Werner schließlich entwickelten ein Pilotprogramm zur lokalen Behandlung von elektronisch angeregten Zuständen im Rahmen von Equation of Motion CC (EOM-CCSD) (oder Linear Response CC).¹⁵⁾ Eine der Hauptschwierigkeiten hier ist die Bestimmung des lokalen Bereichs eines angeregten Zustandes. Dieser kann z. B. bei „Charge-Transfer“-Anregungen von den entsprechenden besetzten lokalen MOs, aus denen angeregt wird, räumlich entfernt sein. Die Autoren benutzten deswegen eine CI-Singles(CIS)-Wellenfunktion zur Bestimmung dieser Anregungsdomänen. Da letztere naturgemäß vom betrachteten ange-

regten Zustand abhängen, ist die lokale Methode zustandsspezifisch (Single State Method), im Gegensatz zu kanonischem EOM-CCSD, wo mehrere Zustände simultan behandelt werden können.

Fazit

◆ Auch im vergangenen Jahr konnten signifikante Fortschritte bei der Weiterentwicklung lokaler Korrelationsmethoden verzeichnet werden. Implementierungen zur Behandlung offenschaliger Systeme, elektronisch angeregter Zustände und periodischer Systeme wurden vorgestellt. Wenn es gelingt, diese neuen Methoden mit den für isolierte „Closed-shell“-Moleküle entwickelten $O(N)$ -Techniken zu verbinden, wird es bald möglich sein, mit lokalen Korrelationsverfahren in ganz neue Gebiete wie Photochemie und Festkörperchemie vorzustoßen.

Martin Schütz

Institut für theoretische Chemie

Universität Stuttgart

schuetz@theochem.uni-stuttgart.de

- 1) P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 1983, 100, 151.
- 2) S. Saebo, P. Pulay, J. Chem. Phys. 1987, 86, 914.
- 3) W. Meyer, J. Chem. Phys. 1976, 64, 2901.
- 4) M. S. Lee, P. E. Maslen, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 2000, 112, 3592.
- 5) P. E. Maslen, M. S. Lee, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 2000, 319, 205.
- 6) G. E. Scuseria P. Y. Ayala, J. Chem. Phys. 1999, 111, 8330.
- 7) M. Schütz, J. Chem. Phys. 2000, 113, 9986.
- 8) M. Schütz H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 2001, 114, 661.
- 9) M. Schütz, J. Chem. Phys. 2002, 116, 8772.
- 10) M. Schütz, Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 3941.
- 11) P. Y. Ayala G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 1999, 110, 3660.
- 12) P. Y. Ayala, K. N. Kudin, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 2001, 115, 9698.
- 13) B. D. Dunietz, R. A. Friesner, J. Chem. Phys. 2002, 115, 11052.
- 14) D. Walter, A. B. Szilva, K. Niedfeldt, E. A. Carter, J. Chem. Phys. 2002, 117, 1982.
- 15) T. Korona, H.-J. Werner, J. Chem. Phys., im Druck.

GDCh

Beruf- und Karriere-Service

der GDCh



Information

Arbeitsvermittlung

Fördermaßnahmen

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Karriereservice

Postfach 90 04 40

60444 Frankfurt am Main

Telefon: (069) 7917-665

Telefax: (069) 7917-322

E-Mail: karriere@gdch.de