

gen der potentiellen Energie wenig realistisch erscheinen.

Stefan Schmatz

Institut für Physikalische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
sschmatz@gwdg.de

- 1) M. P. de Miranda, F. J. Aoiz, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 083201; J. Aldegunde, M. P. de Miranda, J. M. Haigh, B. K. Kendrick, V. Saez-Rabanos, F. J. Aoiz, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 6200; G. V. Mil'nikov, S. Zou, H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 141101.
- 2) M. Hayes, M. Gustafson, A. M. Mebel, R. T. Skodje, *Chem. Phys.* 2005, 308, 259.
- 3) M. Hankel, J. N. L. Connor, G. C. Schatz, *Chem. Phys.* 2005, 308, 225.
- 4) J. M. Bowman, *Chem. Phys.* 2005, 308, 255; T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein, B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 014301.
- 5) A. W. Jasper, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 044101.
- 6) J. C. Juanes-Marcos, S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 204324; J. C. Juanes-Marcos, S. C. Althorpe, E. Wrede, *Science* 2005, 309, 1227.
- 7) Y. Lu, D. H. Zhang, S.-Y. Lee, *Chem. Phys.* 2005, 308, 217. M. Bartolomei, M. I. Hernandez, J. Campos-Martinez, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 064305.
- 8) T. Takayanagi, *Chem. Phys.* 2005, 308, 211.
- 9) D. Wang, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 194302.
- 10) Z. H. Kim, H. A. Bechtel, J. P. Camden, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 084303.
- 11) T. Wu, H.-J. Werner, U. Manthe, *Science* 2004, 306, 2227.
- 12) C. Hennig, S. Schmatz, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 234307; S. Schmatz, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 234306.
- 13) B. Kerkeni, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 6809; B. Kerkeni, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 064305.
- 14) B. Lasorne, G. Dive, M. Desouter-Lecomte, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 184304.
- 15) O. Kühn, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 402, 48.



**Stefan Schmatz**, Jahrgang 1968, studierte Chemie und Physik in Göttingen. Nach der Promotion 1997 in theoretischer Chemie bei Peter Botschwina und Jürgen Troe verbrachte er zwei Jahre als BASF-Forschungsstipendiat bei David C. Clary am University College London. Er habilitierte sich 2002 mit einer Arbeit über die theoretische Untersuchung nukleophiler Substitutionsreaktionen. Seine Forschungsinteressen umfassen theoretische Reaktionsdynamik, Reaktionsmechanismen in der anorganischen und organischen Chemie sowie theoretische Molekülspektroskopie.

## Coupled-Cluster-Methoden

◆ In den vergangenen 10 bis 15 Jahren haben sich Coupled-Cluster(CC)-Methoden von Expertenmethoden, die nur wenige Gruppen verwenden, zu einem Standard für genaue Rechnungen an mehratomigen Molekülen entwickelt. Neben der Dichtefunktionaltheorie und der Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) sind CC-Methoden heute die am häufigsten verwendeten quantenchemischen Methoden. Dies liegt zum einen an der Genauigkeit und zum anderen an der einfachen Anwendbarkeit. Durch exponentielle Parametrisierung der Wellenfunktion konvergiert CC schneller mit der Anregungsklasse (z.B. Doppel- oder Dreifachanregungen) zur exakten Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung als linear parametrisierte Konfigurationswechselwirkungsmethoden (CI). Im Vergleich zu Störungstheorie höherer Ordnung (MP3, MP4) liefern sie bei ähnlichem Rechenaufwand genauere und zuverlässige Ergebnisse.

Die Anwendungsbereiche von CC-Methoden umfassen neben Strukturbestimmungen, der Berechnung von thermodynamischen Größen und Rotations- und Schwingungsspektren die Berechnung statischer und frequenzabhängiger elektrischer und magnetischer Eigenschaften sowie von Energien und Eigenschaften angeregter oder ionisierter Zustände. Ein Schwachpunkt von CC ist bis heute die Beschreibung von Multireferenzproblemen.

### Multireferenzansätze

◆ Der Anregungsoperator, der die CC-Wellenfunktion aus einer unkorrelierten Referenzwellenfunktion (meist SCF) erzeugt, ist exponentiell parametrisiert. Dies macht es schwieriger, CC-Methoden zu Multireferenzverfahren zu verallgemeinern, als dies bei CI-Methoden mit linearem Wellenfunktionsansatz der Fall ist. Sollen mehrere Referenzdeterminanten gleich behandelt wer-

den und die Produktseparabilität der Wellenfunktion (Größenkonsistenz) erhalten bleiben, führt dies zu einer sehr komplexen Beschreibung. Dadurch erhöht sich der numerische Aufwand für Multireferenz(MR)-CC, z.B. State-Universal- oder Valence-Universal-CC, so, dass diese kaum mit MRCI-Methoden konkurrieren können. 2005 hat Hanrath<sup>1)</sup> jedoch gezeigt, wie das State-Universal-CC durch Reduktion der Parameter zu einen zustandsspezifischen Ansatz modifiziert werden kann und sich einige der numerischen Komplikationen vermeiden lassen.

Eine Alternative ist für viele Anwendungen die Einführung mehrerer Orbitalräume mit der Möglichkeit, höhere Anregungen – ähnlich wie in RASSCF-Varianten von MCSCF (s. Kasten, S. 281) – auf eine geringe Anzahl aktiver Orbitale zu beschränken. Mit diesen Ansätzen lässt sich auch der Rechenaufwand für viele typische Singlerefenz-Anwendungen verringern, etwa für elektronisch angeregte Zustände.<sup>2)</sup>

### Hochgenaue Rechnungen

◆ Beeindruckende Fortschritte gab es in den vergangenen Jahren bei hochgenauen Rechnungen an mehratomigen Molekülen. Ein Schlüssel hierzu sind korrelationskonsistente Basissätze. Mit den effizienten Implementierungen von CCSD, CCSD(T) und CCSDT lassen sich damit heute für mehratomige Moleküle beispielsweise Geometrien und thermodynamische Eigenschaften mit einer Genauigkeit rechnen,<sup>3,4)</sup> die der experimentellen Untersuchungen gleich kommt. Die Kalibrierung solcher Rechnungen erfordert die Möglichkeit, verbleibende Fehler an Testsystemen durch noch genauere Benchmarks zu überprüfen. Wichtige Werkzeuge sind hier CC-Programme, die beliebig hohe Anregungsklassen berücksichtigen und mit denen Korrelationseffekte jenseits von Dreifachanregungen, z.B. auf Atomisierungsenergien<sup>5)</sup> und Bindungsabstände,<sup>6)</sup> untersucht werden können.

Für elektronisch angeregte Zustände und optische Eigenschaften sind

hochgenaue Rechnungen bislang auf Atome und zweiatomige Moleküle beschränkt.<sup>7)</sup> Es ist aber zu erwarten, dass auch hier in den kommenden Jahren die Implementierungen effizienter werden und genaue Rechnungen für optische Eigenschaften an größeren Systemen ermöglichen.

### Coupled-Cluster-R12-Methoden

◆ Eine Ursache für den numerischen Aufwand für CC-Rechnungen sind die hohen Anforderungen an die Basissätze, um das Coulomb-Korrelationsloch (Coulomb-Cusp) zu beschreiben. Explizit korrelierte Methoden wie R12, welche die Cusp-Bedingung bereits im Ansatz berücksichtigen, eröffnen einen Weg, dies zu vermeiden.<sup>8)</sup> Zur Implementierung des R12-Ansatzes wurde jedoch bislang eine näherungsweise Auflösung der Identität verwendet, die selbst wiederum hohe Anforderungen an die Orbitalbasis stellt. Seit kurzem gibt es Implementierungen, die dieses Problem durch eine Hilfsbasis zur Auflösung der Identität vermeiden.

Auch zu anderen technischen Problemen der R12-Methoden sind kürzlich wichtige Arbeiten erschienen, z.B. Lit.<sup>9)</sup>, so dass hier in naher Zukunft mit Fortschritten zu rechnen ist.

### Auflösung der Identität oder Cholesky-Zerlegung

◆ Für niedrig korrelierte Methoden zweiter Ordnung wie MP2 und das ähnliche CC2, das für Rechnungen

zu elektronisch angeregten Zuständen und frequenzabhängigen Eigenschaften verwendet wird, war die Berechnung bestimmter Zweielektronenintegrale in herkömmlichen Implementierungen ein Engpass. Durch eine Auflösung der Identität in einer Hilfsbasis (RI-Näherung) oder durch eine Cholesky-Zerlegung der Integralmatrix lässt sich dieser Engpass umgehen. Beide Wege führen nach der Integralzerlegung zu ähnlichen Algorithmen und machen diese Methoden für große Moleküle anwendbar.<sup>10,11)</sup>

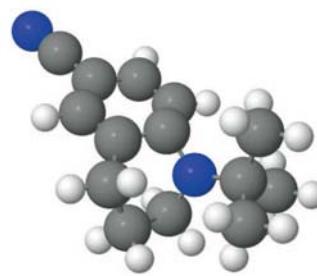
### Lokale Korrelationsmethoden

◆ Große Fortschritte wurden in den vergangenen Jahren bei den lokalen CC-Methoden erzielt, die heute für CCSD<sup>12)</sup> und verschiedene Triplesmethoden in effizienten Implementierungen zur Verfügung stehen. Durch die Einführung von Wechselwirkungsdomänen für lokalisierte Orbitale und Screening steigt der Rechenaufwand linear mit der Molekülgöße, so dass bei geringen Einbußen an Genauigkeit Rechnungen für sehr große Systeme machbar sind. Voraussetzung ist, dass die Clusteroperatoren neben dynamischen Korrelationseffekten keine langreichweitigen Relaxationseffekte beschreiben, wie dies z.B. bei elektronischen Anregungen und der Berechnung von frequenzabhängigen Eigenschaften häufig der Fall ist.<sup>13)</sup>

### Fazit

◆ Algorithmische und methodische Entwicklungen haben in den vergangenen Jahren den Rechenaufwand für CC-Methoden erheblich reduziert und ihr Anwendungsfeld erweitert. Viele dieser Entwicklungen sind noch nicht abgeschlossen. Daher ist zu erwarten ist, dass diese Methoden in naher Zukunft zu einem wichtigen Werkzeug für viele Anwendungen auch an größeren Systemen werden.

Christof Hättig,  
Ruhr-Universität Bochum  
[christof.haettig@theochem.ruhr-uni-bochum.de](mailto:christof.haettig@theochem.ruhr-uni-bochum.de)



**Mit CC2 vollständig optimierte Gleichgewichtsstruktur des niedrigst liegenden elektronisch angeregten intramolekularen Charge-Transfer-Zustandes in 1-tert-Butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.**  
Dieses Beispiel verdeutlicht die Molekülgöße und Komplexität, die inzwischen mit CC-Methoden behandelt werden können.

- 1) M. Hanrath, J. Chem. Phys. 2005, 123, 084102.
- 2) A. Köhn, J. Olsen, 41. Symp. f. Theor. Chemie, Innsbruck, 2005.
- 3) K. L. Bak et al., J. Chem. Phys. 2001, 114, 6548.
- 4) A. Tajti et al., J. Chem. Phys. 2004, 121, 11599.
- 5) T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, Chem. Phys. Lett. 2003, 371, 62.
- 6) M. Heckert, M. Kallay, J. Gauss, Mol. Phys. 2005, 103, 2109.
- 7) „Accurate NLO Properties for Samll Molecules. Methods and Results“: O. Christiansen, S. Coriani, J. Gauss, C. Hättig, P. Jørgensen, F. Pawłowski, A. Rizzo in Nonlinear optical properties of matter: From molecules to condensed phases (Hrsg. M. G. Papadopoulos, J. Lezczynski, A. J. Sadlej), Kluwer, Dordrecht, 2006, im Druck.
- 8) W. Klopper, W. Kutzeligg, Chem. Phys. Lett. 1987, 134, 17.
- 9) F. R. Manby, J. Chem. Phys. 2003, 119 4607; S. Tenno, F. R. Manby, J. Chem. Phys. 2003, 119, 5358; E. Kordel, C. Villani, W. Klopper, J. Chem. Phys. 2005, 112 214306; S. Tenno, Chem. Phys. Lett. 2004, 398 56; D. P. Tew, W. Klopper, J. Chem. Phys. 2005, 123, 074101; A. J. May, E. Valeev, R. Polly, F. R. Manby, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 2710.
- 10) C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, im Druck.
- 11) T. B. Pedersen, A. M. S. Sanchez de Meras, H. Koch, J. Chem. Phys. 2004, 120, 8887.
- 12) M. Schütz, H. J. Werner, J. Chem. Phys. 2001, 114, 661.
- 13) T. Korona, K. Plüger, H. J. Werner, Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 2059.

### Glossar

- SCF: Selfconsistent Field
- RASSCF :Restricted Active Space Selfconsistent Field
- MCSCF: Multiconfigurational Selfconsistent Field
- CCSD: Coupled-Cluster mit Ein- und Zweifachanregungen
- CCSDT: Coupled-Cluster mit Ein-, Zwei- und Dreifachanregungen
- CCSD(T): CCSD mit störungstheoretischer Korrektur für Dreifachanregungen
- RI: Resolution of the Identity (Näherungsweise Auflösung der Identität in einer Hilfsbasis)