

Theoretische Chemie 2011

Explizit-korrelierte Verfahren – bis vor wenigen Jahren noch reine Spezialistenwerkzeuge – finden in letzter Zeit zunehmend Anwendungen. In der Katalysforschung etabliert sich die theoretische Chemie mit skalenübergreifenden Simulationen. Die Quanten-Cluster-Gleichgewichtsmethode bietet eine Alternative zu bisherigen Methoden der Ab-initio-Molekulardynamik.

Explizit-korrelierte Verfahren

◆ Die Ab-initio-Quantenchemie ist heute ein wichtiger Bestandteil in der chemischen Forschung. Bedeutsam für die Entwicklung neuer quantenchemischer Rechenverfahren ist dabei unter anderem, dass diese eine hohe Vorhersagegenauigkeit erreichen. Einsatzgebiete sind beispielsweise die Planung teurer hochgenauer Experimente, bei denen Fragen zu klären sind wie „Wie groß ist der Effekt?“, „Bei welcher Wellenlänge liegt der Übergang?“ oder wenn es darum geht, die Eigenschaften schwer handhabbarer Stoffe zur Durchführung von Simulationen zu bestimmen.

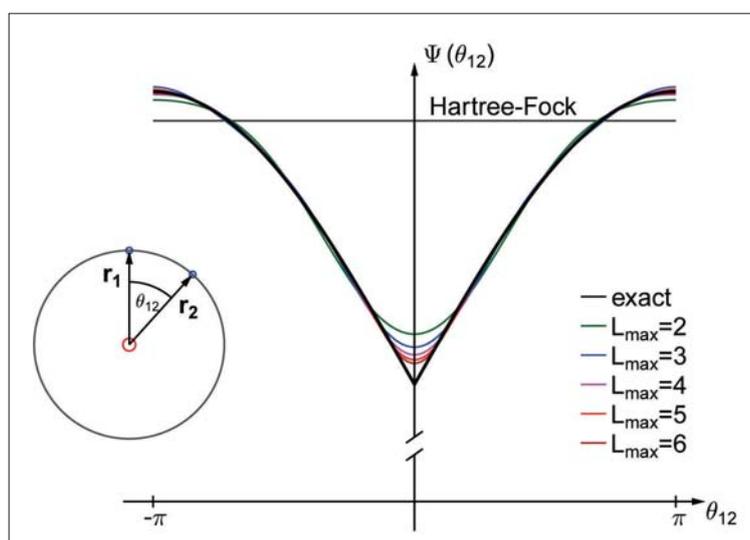
Akkurate Ab-initio-Berechnungen molekularer Energien und Eigenschaften beruhen zu einem wesentlichen Teil darauf, dass die Elektronenkorrelation genau beschrieben wird. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die üblichen Methoden, welche über Störungstheorie zweiter Ordnung hinausgehen, nicht nur inhärent sehr rechenaufwendig sind. Vielmehr benötigen sie auch noch sehr große Basissätze, um eine numerisch konvergierte Korrelationsenergie zu liefern. Einen Ausweg aus diesem Dilemma versprechen Verfahren, die den interelektronischen Abstand r_{12} explizit als Koordinate im Ansatz der Wellenfunktion berücksichtigen. Man spricht daher von explizit-korrelierten Verfahren. Hierbei

sind insbesondere die F12-Verfahren zu nennen, das Akronym spielt auf die Benutzung von Korrelationsfunktionen $f(r_{12})$ an.

Diese Verfahren liefern schon für relativ kleine Basissätze eine numerisch konvergierte Korrelationsenergie. Insbesondere bei Implementierungen der neuesten Generation bedeutet dies einen erhebli-

chen Zeitgewinn gegenüber konventionellen Techniken. Ein Übersichtsartikel erschien im Januar 2012.¹⁾

F12-Methoden waren bis vor wenigen Jahren noch reine Spezialistenwerkzeuge, in letzter Zeit nehmen aber die Anwendungen stark zu, die sich die Vorteile dieser Technik zu Nutze machen. →



Verhalten der elektronischen Wellenfunktion für kleine interelektronische Abstände (Singulett-gekoppelte Elektronen). θ_{12} ist der Winkel, den die Ortsvektoren der beiden Elektronen bilden (der Aufpunkt ist hier der Kernort). Sind beide Elektronen gleich weit vom Kern entfernt, so ergibt sich oben zu sehendes Schaubild. Die exakte Wellenfunktion (schwarz) bleibt für zusammentreffende Elektronen endlich, die Ableitung wird aber diskontinuierlich (cusp), ähnlich dem Verhalten der 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffatoms am Kernort. Eine Entwicklung nach Orbitalprodukten kann dieses Verhalten nicht reproduzieren, die Entwicklung konvergiert nur sehr langsam mit der maximal im Basissatz enthaltenen Drehimpulsquantenzahl L .

Berechnung der Korrelationsenergie

◆ Der in der Ab-initio-Quantenchemie für molekulare Systeme übliche Ansatz ist folgender: Man löst zunächst das zugrundeliegende effektive Einelektronenproblem – üblicherweise die Hartree-Fock-Gleichungen – und erhält so die Orbitale. Diese werden normalerweise in einer Basis von atomzentrierten Funktionen (Basissatz) dargestellt. Aus den Orbitalen werden antisymmetrische Produkt-Wellenfunktionen (Slater-Determinanten) konstruiert, die korrelierte Mehrelektronenwellenfunktion wird dann als Linearkombination dieser Slater-Determinanten angesetzt. Das meistgenutzte Verfahren hierfür entstammt der Coupled-Cluster-Theorie, insbesondere das als CCSD(T) bekannte Verfahren (Coupled-Cluster mit Ein- und Zwei-Elektronenclustern sowie störungstheoretisch genähereten Drei-Elektronenclustern). Spielen Nahentartungseffekte wie homolytische Bindungsbrüche oder offenschalige Übergangsmetallverbindungen eine Rolle, so ist – in Ermanglung einer ausgereiften Coupled-Cluster-Methode für diese Sorte von Systemen – Multireference Configuration Interaction (MRCI) die Methode der Wahl.

Der Nachteil der Entwicklung nach Slater-Determinanten ist, dass die Korrelationsenergie mit zunehmender Größe des Basissatzes nur langsam konvergiert. Der Grund dafür ist, dass die elektronische Wellenfunktion für kollidierende Elektronen eine Form aufweist, die linear im Betrag des interelektronischen Abstands r_{12} ist. Der Verlauf der Wellenfunktion hat die Form einer

Spitze (cusp, Abbildung S. 323). In einer Entwicklung nach Orbitalprodukten ist ein solcher Term, der linear in r_{12} ist, nicht zu beschreiben. Die Folge ist eine sehr langsame Konvergenz mit der Größe des Basissatzes, insbesondere sind hohe Drehimpuls-Quantenzahlen nötig.

Explizit-korrelierte Ansätze

◆ Für ein Zweielektronensystem wie das Heliumatom ist schon seit den Arbeiten von Hylleraas im Jahr 1929 ein Ansatz bekannt, der mit nur wenigen freien Parametern bereits sehr akkurate Wellenfunktionen liefert.²⁾ Zentral ist dabei die explizite Berücksichtigung des interelektronischen Abstands, insbesondere der lineare Term. Den Ansatz auf Mehrelektronensysteme zu übertragen, erwies sich in der Folge jedoch als schwierig. Ein Durchbruch gelang schließlich durch die Arbeiten von Kutzelnigg und Klopper.³⁾ Sie verschmolzen die Konzepte herkömmlicher Methoden (Entwicklung nach Orbitalprodukten) und explizit-korrelierter Methoden (zusätzliche Zweielektronen-Basisfunktionen, die über einen Korrelationsfaktor explizit den interelektronischen Abstand berücksichtigen). Diese Methoden erhielten ursprünglich das Akronym R12, da der Korrelationsfaktor nur aus dem linearen Term r_{12} bestand.

Ein weiterer wesentlicher Beitrag war die Entwicklung eines optimalen Korrelationsfaktors (eine Slaterfunktion in r_{12}).⁴⁾ Ferner erlaubte die Einführung von Hilfsbasistechniken,⁵⁾ bei Berechnungen mit F12-Verfahren auch die gängigen (d. h. für konventionelle Verfahren etablierte) Basissätze zu verwenden.

Damit ist vor allem ein direkter Vergleich von konventionellen und explizit-korrelierten Rechnungen möglich. Dieser Vergleich zeigt, dass beispielsweise mit CCSD-F12 (der F12-Version der Coupled-Cluster-Methode CCSD) und einer Basis, die maximal Funktionen mit der Drehimpulsquantenzahl $l=3$ (f-Funktionen) eine Genauigkeit realisierbar ist, welche eine konventionelle CCSD-Rechnung erst mit einer viel größeren Basis (bis zu $l=5$, d. h. h-Funktionen) erreicht.⁶⁾ So lässt sich der Rechenaufwand um mehr als eine Größenordnung verringern. Diesem Vorteil steht jedoch ein Mehraufwand für zusätzliche Integrale und Beiträge zu den CCSD-F12-Gleichungen gegenüber. Die Herausforderung bestand in den letzten Jahren also darin, diesen Mehraufwand deutlich zu reduzieren.

Zum Genauigkeitsgewinn ist noch anzumerken: Nimmt man noch eine Korrektur für Dreielektronencluster hinzu, die CCSD(T)-Methode, so ist die Genauigkeit der berechneten Energien und Eigenschaften im Wesentlichen nur noch durch den Basissatz bestimmt. Das bedeutet, dass mit F12-Korrekturen die inhärente Genauigkeit der Methode schon für sehr viel kleinere Basissätze ausgeschöpft werden kann.

Neuere Entwicklungen

◆ Mit den Entwicklungen der letzten Jahre ist es in der Tat gelungen, den Rechenaufwand von F12-Verfahren zu minimieren. Dieser Fortschritt beruht zum einen auf speziellen Näherungen für die Integrale,⁷⁾ zum anderen auf der Entwicklung von effizienten und trotzdem

Spot your favorite content!



www.ChemistryViews.org

genauen Näherungen für das CCSD-F12-Verfahren.⁸⁾ Durch eine konsistente Beschränkung auf Korrekturterme führender Ordnung gelang es, den Mehraufwand für eine CCSD-F12-Rechnung auf einen Faktor von 1,1 bis 1,5 im Vergleich zu einer konventionellen CCSD-Rechnung zu senken, bei einem wesentlichen Gewinn an Genauigkeit.

Ein weiterer Gewinn im Sinn einer kürzeren Rechenzeit ergibt sich durch neu entwickelte Basissätze, die optimal auf F12-Verfahren abgestimmt sind.⁹⁾ Weiterhin wurde kürzlich gezeigt, dass F12-Verfahren gut mit Ansätzen kombinierbar sind, welche die Lokalität der Korrelationsenergie ausnutzen, um die Skalierung des Rechenaufwands mit der Systemgröße zu senken.¹⁰⁾ Auch für Inkrementmethoden,¹¹⁾ und Methoden auf der Basis von natürlichen Paarorbitalen¹²⁾ gibt es viel versprechende Entwicklungen.

Ein weiterer wichtiger Fortschritt ist die kürzlich publizierte Implementierung eines MRCl-F12-Verfahrens.¹³⁾ Dies erweitert den Anwendungsbereich der F12-Verfahren auf offenschalige Systeme mit komplizierter Elektronenstruktur, für welche die genannten Coupled-Cluster-Methoden nicht geeignet sind.

Anwendungen

◆ In letzter Zeit nehmen Anwendungen der F12-Methoden zu. Dies lässt sich als erstes Indiz werten, dass diese Methoden sich mehr und mehr für Routineanwendungen etablieren. Ein wichtiger Anwendungsbereich sind intermolekulare Wechselwirkungen, da F12-Methoden das Problem der Basissatz-Überlagerung (basis-set superposition error, BSSE) verringern. Zu nennen sind Untersuchungen zu Wechselwirkungspotenzialen von Radikalkationen ($C_3H_3^+$ oder das Benzonium-Ion) mit Edelgasatomen,¹⁴⁾ eine andere Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von OH-Gruppen mit π -Systemen.¹⁵⁾

Weitere Arbeiten nutzen F12-Verfahren zur Untersuchung der spek-

trokopischen Eigenschaften kleiner Moleküle ($SiC_4^{16)}$ und $H_2CS^{17)}$, die relevant sind, um chemische Prozesse im interstellaren Raum zu verstehen. Ein anderes Beispiel sind Berechnungen zur Energetik von Arsen-Wasserstoff-Verbindungen und Arsenhalogeniden, die bei der Herstellung von Werkstoffen für die Mikroelektronik eine Rolle spielen.¹⁸⁾

Auf das Verständnis von Reaktionsmechanismen zielen Arbeiten zur Bildung von Arenen¹⁹⁾ und zur Wasserstoffabstraktion von Alkanen.²⁰⁾ Auch hier reduzierten F12-Verfahren erfolgreich den Basissatzfehler.

Ausblick

◆ Die F12-Verfahren bleiben Gegenstand aktueller Entwicklungsarbeiten. Herausforderungen sind beispielsweise die Basissatzkonvergenz der Energiebeiträge von Dreielektronenclustern²¹⁾ und die Berechnung angeregter Zustände und optischer Eigenschaften im Coupled-Cluster-Formalismus mit explizit-korrelierten Termen.²²⁾ Damit sich die F12-Methoden langfristig etablieren können, ist es wichtig, dass analytische Energiegradienten zur Durchführung von Strukturoptimierungen mehratomiger Moleküle zur Verfügung stehen. Hier wurde kürzlich eine erste Implementierung für MP2-F12 (MP2: Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung) vorgestellt.²³⁾

Andreas Köhn, Jahrgang 1974, ist seit dem Jahr 2005 Nachwuchsgruppenleiter an der Universität Mainz, seit 2011 als Heisenberg-Stipendiat. Er studierte Chemie an der Universität Karlsruhe und promovierte dort im Jahr 2003 in theoretischer Chemie. Es folgte ein zweijähriger Postdoc-Aufenthalt an der Universität Århus. 2011 habilitierte er sich in Mainz mit Arbeiten zu explizit-korrelierter Coupled-Cluster-Theorie. Weitere Forschungsinteressen umfassen die Entwicklung von Multireferenz-Methoden, sowie die Anwendung quantenchemischer Verfahren zur Untersuchung molekularer Wechselwirkungen im elektronisch angeregten Zustand (z.B. Energietransfer-Prozesse). andreas.koehn@uni-mainz.de



Literatur

- 1) Ch. Hättig, W. Klopper, A. Köhn, D. P. Tew, *Chem. Rev.* 2012, 112, 4–74.
- 2) E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* 1929, 54, 347–366.
- 3) W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.* 1985, 68, 445–469; W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 1985–2001; V. Termath, W. Klopper, W. Kutzelnigg, *ibid.* 2002–2019; W. Klopper, W. Kutzelnigg, *ibid.* 2020–2030.
- 4) S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 398, 56–61.
- 5) W. Klopper, C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 6397–6410; E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 395, 190–195.
- 6) D. P. Tew, W. Klopper, Ch. Neiss, Ch. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 1921–1930; 2008, 10, 6325–6327 (Erratum).
- 7) F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 4607–4613.
- 8) T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 221106; G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 054104; Ch. Hättig, D. P. Tew, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 231102.
- 9) K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 084102.
- 10) H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 101103; T. B. Adler, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 144117.
- 11) J. Friedrich, D. P. Tew, W. Klopper, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 164114.
- 12) D. P. Tew, B. Helmich, Ch. Hättig, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 074107.
- 13) T. Shiozaki, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 034113; *ibid.* 184104.
- 14) P. Botschwina, R. Oswald, O. Dopfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 14163–14175; P. Botschwina, R. Oswald, *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115, 13664–13672.
- 15) B. J. Miller, J. R. Lane, H. G. Kjaergaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 14183–14193.
- 16) M. L. Senent, R. Domínguez, *Chem. Phys. Lett.* 2010, 501, 25–29.
- 17) A. Yachmenev, S. N. Yurchenko, T. Ribeyre, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 074302.
- 18) D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F.-T. Chau, J. M. Dyke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 9540–9553.
- 19) S. H. Dürrenstein, M. Olzmann, J. Aguilera-Iparraguirre, R. Barthel, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 513, 20–26.
- 20) H. F. van Horsten, S. T. Banks, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* 2011, 135, 094311.
- 21) A. Köhn, *J. Chem. Phys.* 2010, 133, 174118.
- 22) J. Yang, Ch. Hättig, *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 124101; M. Hanauer, A. Köhn, *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 124118.
- 23) S. Höfener, W. Klopper, *Mol. Phys.* 2010, 108, 1783–1796.